Über die Adsorption von Kohlendioxyd an aktive Kohlen

DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Hansischen Universität Hamburg

vorgelegt von

KARL KROHN
aus Hamburg

Hamburg 1937

Genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Hansischen Universität
auf Antrag von Herrn Professor Dr. H. H. Schlubach

Hamburg, den 21. November 1936.

Professor Dr. Klatt, Dekan

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck: A. Preilipper, Hamburg 11, Admiralitätstr. 16 / Fernruf 36 50 89

MEINEN ELTERN!

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Staatsinstitut der Hansischen Universität ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. H. Remy, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, meinen ergebensten Dank aussprechen zu dürfen.

Hamburg, im Mai 1936.

Karl Krohn.

INHALT.

Seite

Einleitung 7

Bisherige Arbeiten auf demselben Gebiet 7

Problemstellung 9

Experimenteller Teil 10

I. Charakterisierung der Kohlen 10

1. Feuchtigkeitsbestimmungen 10

2. Elementaranalyse 11

3. Aschenbestimmungen 12

4. Stickstoffbestimmungen 13

5. Bestimmung der spezifischen Gewichte 14

6. Messung der maximalen Aufnahmefähigkeit (dynamisch) 16

II. Statische Adsorptionsmessungen 17

1. Apparatur 17

2. Ausführung der Adsorptionsversuche 19

3. Versuchsergebnissee 23

Auswertung der Messungen 47

1. Prüfung der Isotherme von Freundlich 49

2. Prüfung der Isotherme von Langmuir 52

3. Prüfung der Isotherme von Zeise 52

4. Prüfung der Isotherme von Fischbeck 52

5. Aufstellung einer neuen, empirischen Isotherme . . . 53

Anhang: Kurvenbilder 59

Schrifttum 69

Die im Text angeführten Zahlen ( ) verweisen auf das Schrifttumsverzeichnis am Schluß der Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548109_0063

EINLEITUNG.

Die Adsorption ist seit ihrer Entdeckung vor etwa 250 Jahren der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Jedoch sind die bei dieser wirkenden Kräfte und die ihr zugrunde liegenden Gesetze noch nicht befriedigend geklärt. Daß das *Henry*sche Gesetz keine Gültigkeit bei der Adsorption von Gasen an poröse Stoffe besitzt, wurde schon früh erkannt. Im Laufe der weiteren Untersuchungen sind besonders zwei Gleichungen, die die adsorbierte Gasmenge und den Gleichgewichtsdruck bei konstanter Temperatur miteinander verbinden, geprüft worden:

1. Die empirische Isothermengleichung von *Freundlich* (1), die für die Adsorption von Farbstoffen aus Lösungen abgeleitet wurde:

$$v = \alpha p^{\frac{1}{n}},$$

worin v das pro Gramm des Adsorptionsmittels absorbierte Volumen und p den Gleichgewichtsdruck, α und n Konstanten bedeuten. Die Formel stellt Parabeln dar, deren Scheitel im Nullpunkt ($v = 0$, $p = 0$) liegen. Durch Logarithmieren geht sie in die Gleichung einer Geraden über:

$$\log v = \log \alpha + \frac{1}{n} \log p$$

$\frac{1}{n}$ ist der Richtungsfaktor, $\log \alpha$ der Ordinatenabschnitt dieser Geraden. Durch Auftragen der gemessenen log v- gegen die log p-Werte werden aber in Wirklichkeit keineswegs immer gerade Linien erhalten.

Frl. *Homfray* (2), die 1910 die Adsorption von Helium, Kohlendioxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Methan an Kokosnußkohle untersuchte, verwirft Formeln dieser Art ($\log p = a + n \log c$) zur Darstellung ihrer Isothermen. Im Gegensatz dazu glaubt *Titoff* (3) gute Übereinstimmung zwischen Messungen und Formel festgestellt zu haben. Die log p- log v-Kurven zeigen aber auch bei ihm deutliche Krümmung. Für die Wasserstoffadsorption fand *Titoff* Gültigkeit des *Henry*schen Gesetzes.

Richardson (4) dehnte die Messungen auf höhere Drucke bis zu 400 cm Hg aus und fand, daß bei niederen Drucken die *Freundlich*sche Gleichung annähernd erfüllt ist, während bei Drucken über 60 cm Hg $\frac{1}{n}$ stark abnimmt.

Endlich stellten *Mc. Gavack und Patrick* (5) fest, daß bei der Adsorption von Schwefeldioxyd an Kieselsäure-Gel die *Freundlich*sche Gleichung im Gebiet von 0 bis 70 cm Hg Druck gültig ist.

2. Die zweite, erst später aufgestellte und theoretisch begründete Adsorptionsisotherme ist die von *Langmuir* (6). *Langmuir* ging bei der Ableitung dieser Gleichung von der Auffassung aus, daß an gewissen Stellen des Gitters kristalliner Oberflächen Neben- oder Restvalenzen in den freien Raum herausragen, die die Adsorption bewirken, und daß bei Absättigung dieser Valenzen unter Ausbildung einer monomolekularen Schicht von Adsorptivmolekülen an der Oberfläche des Adsorbers ein Maximalwert der Adsorption erreicht wird. Es ergab sich dann folgende Beziehung:

$$v = \frac{c_1 c_2 p}{1 + c_2 p}$$

v bedeutet das von 1 cm^2 Adsorberoberfläche adsorbierte Gas, p den Gleichgewichtsdruck, c_1 und c_2 sind Konstanten. Der Sättigungswert, über den die Adsorption bei weiterer Drucksteigerung nicht hinausgehen soll, wird durch c_1 dargestellt.

Langmuir prüfte diese Gleichung, die für den Fall reiner Adsorption gelten soll, nicht an porösen Stoffen, wie Kohle, Meerschaum usw., deren Oberfläche bisher nicht meßbar ist, sondern an den ebenen Oberflächen von Glas, Glimmer und Platin bei niederen Drucken, um sekundäre Prozesse, wie Kapillarkondensation und eventuelle Lösung des Adsorptivs im Adsorber auszuschließen. Die Messungen an Glas und Glimmer werden nach *Langmuir* durch diese Gleichung besser wiedergegeben als durch die *Freundlich*sche.

In späteren Untersuchungen wurde die Isotherme von verschiedenen Forschern trotz der einschränkenden Voraussetzungen, die Langmuir hinsichtlich ihrer Gültigkeit macht, auf poröses Material angewendet. Für v muß dann das Volumen des von 1 Gramm des Adsorbers adsorbierten Gases eingesetzt werden.

J. W. Mc. Bain (7), der Messungen an Kohle bis zu 60 Atmosphären Druck mit Hilfe der von ihm erfundenen Sorptionswaage ausgeführt hat, glaubt bei mehreren Isothermen ein Maximum erreicht zu haben. Die Werte zeigen aber starke Streuung, außerdem sind die Maxima nicht deutlich ausgeprägt. Dasselbe gilt von den Untersuchungen *von Antropoffs* (8), der durch seine in Gemeinschaft mit *F. Steinberg* ausgeführten Messungen die grundsätzliche Richtigkeit der *Langmuir*schen Gleichung für erwiesen hält.

Von verschiedenen modifizierten Formen der *Langmuir*schen Gleichung, die in der Literatur angegeben sind, sei die von *K. Fischbeck* (9) und Mitarbeitern genannt. Durch Einführen einer dritten Konstante erhalten die Autoren die Gleichung:

$$v = \frac{Ap + Bp^2}{C + p}$$

v = adsorbierte Menge, p = Gleichgewichtsdruck, A, B, C = Konstanten. Sie gibt die Messungen von *Magnus und Cahn* (15) sowie von *Durau* (10) gut wieder, versagt jedoch bei den Isothermen von *Homfray, Titoff* und *Richardson.*

In neuerer Zeit hat *Zeise* (11) Adsorptionsmessungen an Glas bei niederen Drucken ausgeführt, da er annimmt, daß bei *Langmuirs* Versuchen die Schichtung der Glasplättchen zu dicht und daher Kapillarkondensation nicht ausgeschlossen war. *Zeise* fand so für die Adsorption an Glas empirisch eine neue Isothermengleichung:

$$g = \sqrt{\frac{k_1 k_2 p}{1 + k_2 p}}$$

g = adsorbierte Gasmenge in mg, p = Gleichgewichtsdruck, k_1 und k_2 = Konstanten. Sie wurde in ähnlicher Weise wie die von *Langmuir* theoretisch begründet. Bei einer Bearbeitung der Messungen von *Homfray, Titoff* und *Richardson* zeigt *Zeise*, daß deren Ergebnisse zum größten Teil durch die *Langmuir*sche und daß zwei von *Titoff* gemessene Isothermen durch seine Gleichung befriedigend darstellbar sind.

Lederer (12) hat vor einigen Jahren den Versuch unternommen, an dem Versuchsmaterial von *Remy und Hene* (13) eine Entscheidung zwischen *Freundlichs* und *Langmuirs* Gleichung herbeizuführen. Er fand, daß *Freundlichs* Beziehung mit den Versuchsergebnissen am besten übereinstimmt. Jedoch erstrecken sich die Messungen von *Remy und Hene* (13, 14) nicht über ein so großes Intervall, daß sie eine endgültige Entscheidung über die Brauchbarkeit der beiden Gleichungen gestatten. Da auch die früheren Untersuchungen insofern zum größten Teil lückenhaft sind, als in weiten Druckgebieten nur wenige Messungen vorgenommen wurden, so erschien es erwünscht, für mehrere Kohlen die Gasadsorption in einem nicht zu kleinen Druckbereich (0—100 cm Hg) bei zahlreicheren Drucken zu messen und Isothermen aufzustellen, an Hand deren die wichtigsten der bekannten Gleichungen geprüft werden konnten. Es ergaben sich dabei in allen Fällen, vor allem in den Gebieten niederer Drucke, erhebliche Differenzen zwischen Experiment und Theorie. Dies führte dazu, daß eine neue empirische Gleichung aufgestellt wurde, die den Verlauf der Isothermen wesentlich besser wiedergibt.

In den unten angegebenen Versuchen wurde als Adsorptiv das leicht herstellbare und gut zu reinigende Kohlendioxyd verwendet. Dabei blieben die Messungen nicht nur auf die Adsorption beschränkt, sondern wurden auch auf die Desorption ausgedehnt, 1. um eine Kontrolle zu haben, ob das Gleichgewicht in allen Fällen erreicht war, 2. um ein Kriterium dafür zu haben, daß das zur Adsorption verwendete Gas genügend gereinigt worden war. Denn in Vorversuchen wurde festgestellt, daß die von *Mc. Gavack und Patrick* an Kieselsäure-Gel beobachtete Hysteresis auch bei Kohle auftrat, wenn das Kohlendioxyd lufthaltig war.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß *Magnus* und Mitarbeiter (15) bei niederen Drucken linearen Anstieg der Isothermen von nicht hoch erhitzten Kohlen nachweisen konnten. Damit wurde erstmalig eine Aufteilung der Isothermen vorgenommen in einen

steil ansteigenden unteren und einen stärker gekrümmten oberen Teil. Auf diese Erscheinung werde ich weiter unten noch zurückkommen.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I. Charakterisierung der Kohlen.

Es wurden vier verschiedene Kohlen zu den Adsorptionsmessungen benutzt. Sie wurden durch Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-, Wasser- und Aschengehalte, ferner durch ihre spezifischen Gewichte sowie die dynamische, maximale Adsorptionsfähigkeit bei 15° charakterisiert.

Äußere Merkmale der Kohlen:

Kohle I: „Hochaktive Kohle“ von Merck war ein sehr feines, lockeres Pulver von grauschwarzer Farbe.

Kohle II: „Carbo activ“ von Kahlbaum ebenfalls pulverförmig, aber etwas gröber und von tiefschwarzer Farbe.

Kohle III: „Außig G 1000“ bestand aus glänzenden, scharfkantigen Körnern von etwa 3 mm Durchmesser.

Kohle IV: „Carbotox E (Ra II)“ war eine zu kleinen, zylinderförmigen Stäbchen von 3 bis 5 mm Länge und etwa 1,5 mm Dicke geformte Kohle.

1. Die Bestimmung der Feuchtigkeit

der Kohlen wurde mit einer Prüfung, ob und wieviel Gas in den Kohlen enthalten ist, verbunden. Das Adsorptionsgefäß A der Apparatur (vgl. Abbildung 3 und 4, Seite 18) wurde zu diesem Zweck mit ca. 1 g Kohle beschickt, hochevakuiert und zwecks Entgasung und Austreibens der Feuchtigkeit auf 400° mit Hilfe eines elektrischen Ofens erhitzt. Je nach Feuchtigkeitsgehalt der Kohlen nahm dieser Prozeß 1 bis 2 Stunden in Anspruch. Der abgepumpte Wasserdampf kondensierte sich in der mittels eines Breies von Kohlensäureschnee und Aceton gekühlten Falle F. Dann wurde das Rohr E von der Apparatur abgenommen und an eine Wasserstrahlpumpe angeschaltet. Das in F kondensierte Wasser wurde durch vorsichtiges Erhitzen und mittels eines durch Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstroms in ein Chlorcalciumrohr übergetrieben. Man erhält so den Wassergehalt der Kohlen als Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs und Wasser- zusammen mit eventuellem Gasgehalt aus der Gewichtsabnahme des Adsorptionsgefäßes.

Kohleeinwaage feuchte Kohle	Gewichtsabnahme des Adsorptionsgefäßes		Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres	
g	g	%-Gehalt H_2O + Gas der Kohle	g	%-Gehalt H_2O der Kohle
	I. „Hochaktive Kohle" von Merck.			
0,8864	0,3150	35,54	0,3144	35,47
1,4430	0,5107	35,39	0,5068	35,12
0,9881	0,3492	35,34	0,3464	35,06
		Mittel: 35,42%		Mittel: 35,22%
	II. „Carbo activ" von Kahlbaum.			
1,1977	0,2423	20,24	0,2462	20,57
1,2298	0,2465	20,05	0,2508	20,39
0,9953	0,2005	20,19	0,2041	20,51
		Mittel: 20,16%		Mittel: 20,49%
	III. „Außig G 1000."			
1,1982	0,1297	10,83	—	—
1,2022	0,1314	10,68	—	—
1,7319	0,1834	10,59	0,1822	10,52
1,5176	0,1639	10,80	0,1636	10,78
1,6286	0,1757	10,79	0,1756	10,78
		Mittel: 10,74%		Mittel: 10,69%
	IV. „Carbotox E (Ra II)."			
1,7648	0,0753	4,27	0,0750	4,25
1,5229	0,0642	4,22	0,0638	4,19
		Mittel: 4,25%		Mittel: 4,22%

Im Falle des „Carbo activs" war die im Chlorcalciumrohr festgestellte Gewichtszunahme merkwürdigerweise größer als die Gewichtsabnahme der Kohle im Adsorptionsgefäß.

2. *Zur Elementaranalyse*

fand die Halbmikromethode von *Ter Meulen* (16) Verwendung, bei der die Verbrennung durch Mangan- und Bleidioxyd-Katalysator gefördert wird. Die Einwaage betrug jeweils ca. 30 mg Kohle. Die etwas über die übliche Fehlergrenze hinausgehenden Abweichungen der Ergebnisse erklären sich aus der Inhomogenität der Kohlen. Die Kohlen wurden in nicht getrocknetem Zustand eingewogen. Von den gefundenen Wasserwerten war daher zur Berechnung des Wasserstoffgehaltes erst der Feuchtigkeitsgehalt zu subtrahieren.

I. „Hochaktive Kohle" von Merck.

	1	2
Einwaage:	0,02886 g	0,02944 g
CO_2:	0,06429 g entspr. 60,75% C	0,06547 g entspr. 60,65% C
H_2O:	0,01190 g entspr. 0,67% H	0,01082 g entspr. 0,17% H
	+ 35,22% Feuchtigkeit	+ 35,22% Feuchtigkeit

II. „Carbo activ“ von Kahlbaum.

Einwaage:	0,02589 g	0,03077 g
CO_2:	0,07108 g entspr. 74,88% C	0,08414 g entspr. 74,58% C
H_2O:	0,00754 g entspr. 1,00% H	0,00826 g entspr. 0,75% H
	+ 20,16% Feuchtigkeit	+ 20,16% Feuchtigkeit

III. „Außig G 1000.“

Einwaage:	0,02943 g	0,03048 g
CO_2:	0,09249 g entspr. 85,71% C	0,09505 g entspr. 85,05% C
H_2O:	0,00528 g entspr. 0,81% H	0,00512 g entspr. 0,68% H
	+ 10,69% Feuchtigkeit	+ 10,69% Feuchtigkeit

IV. „Carbotox E (Ra II).“

Einwaage:	0,04411 g	0,03612 g
CO_2:	0,1421 g entspr. 87,86% C	0,1157 g entspr. 87,36% C
H_2O:	0,00351 g entspr. 0,42% H	0,00282 g entspr. 0,40% H
	+ 4,22% Feuchtigkeit	+ 4,22% Feuchtigkeit

3. Die Aschenbestimmungen

erfolgten in Porzellantiegeln durch vorsichtiges Verglühen der Kohlen und anschließendes Erhitzen des Tiegelbodens auf schwache Rotglut, da sich gezeigt hatte, daß beim Veraschen über dem Gebläse der Rückstand sich zum größten Teil allmählich verflüchtigte. Die Ergebnisse bei den Kohlen I, II und IV stimmen sehr gut überein und die Aschen besaßen gleichmäßige Farbe; die Asche der Merck-Kohle war rot gefärbt und enthielt Eisen; die beiden anderen waren ockerfarben. Die unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Aschenbestimmungen von „Außig G 1000“ differieren stark. Schon äußerlich verriet die ungleichmäßige Farbe der Asche starke Inhomogenität der Kohle.

I. Merck-Kohle.

	1	2
Einwaage:	0,8655 g	1,0477 g
Glührückstand:	0,0108 g entspr. 1,25% Asche	0,0133 g entspr. 1,27% Asche

II. „Carbo activ.“

Einwaage:	0,4615 g	0,7836 g
Glührückstand:	0,0105 g entspr. 0,23% Asche	0,0180 g entspr. 0,23% Asche

III. „Außig G 1000.“

	1	2	3
Einwaage:	0,9921 g	1,1845 g	1,3508 g
Glührückstand:	0,0137 g entspr. 1,38% Asche	0,0244 g entspr. 2,06% Asche	0,0135 g entspr. 1,00% Asche

IV. „Carbotox E (Ra II).“

	1	2
Einwaage:	1,7138 g	3,2024 g
Glührückstand:	0,1286 g entspr. 7,50% Asche	0,2396 g entspr. 7,49% Asche

4. Die Stickstoffbestimmungen

wurden nach der bekannten Mikromethode von Pregl ausgeführt. Die Kohlen mußten mit reichlichem Kupferoxyd gemischt und die gröberen gepulvert werden.

I. Merck-Kohle:

	1	2
Einwaage	0,06232 g	0,05750 g
Erhaltenes Stickstoffvolumen	0,156 cm^3	0,135 cm^3
unter dem Druck	761,7 mm	760,0 mm
und bei der Temperatur	13,7°	13,8°
Stickstoffgehalt	0,29%	0,27%

II. „Carbo activ.“

Einwaage	0,05471 g	0,04755 g
Erhaltenes Stickstoffvolumen	0,100 cm^3	0,090 cm^3
unter dem Druck	745,0 mm	764,0 mm
und bei der Temperatur	12,9°	12,1°
Stickstoffgehalt	0,21%	0,22%

III. „Außig G 1000.“

Einwaage	0,09746 g	0,06181 g
Erhaltenes Stickstoffvolumen	0,237 cm^3	0,159 cm^3
unter dem Druck	759,0 mm	754,0 mm
und bei der Temperatur	10,6°	13,1°
Stickstoffgehalt	0,29%	0,30%

IV. „Carbotox E (Ra II).“

Einwaage	0,03794 g	0,08611 g
Erhaltenes Stickstoffvolumen	0,110 cm^3	0,241 cm^3
unter dem Druck	758,7 mm	754,1 mm
und bei der Temperatur	13,7°	13,8°
Stickstoffgehalt	0,34%	0,32%

Zusammenstellung der Mittelwerte:

	Merck	Carbo activ	Außig G 1000	Carbotox E
C	60,70	74,73	85,38	87,61
H	0,42	0,88	0,75	0,41
Adsorbiertes Gas / Feuchtigkeit	35,42	20,16	10,74	4,25

Asche	1,26	0,23	1,48	7,50
N	0,28	0,22	0,29	0,33
Summe	98,08%	96,22%	98,64%	100,10%

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung der trockenen, entgasten Kohlen:

	Merck	Carbo activ	Außig G 1000	Carbo-tox E
C	93,99	93,60	95,65	91,50
H	0,65	1,10	0,84	0,43
Asche	1,95	0,29	1,66	7,83
N	0,43	0,28	0,32	0,33
Summe	97,02%	95,27%	98,47%	100,09%
Rest O	2,98%	4,73%	1,53%	—

5. Die Bestimmung der spezifischen Gewichte

geschah im Schliffkolben mit Hahn (Abbildung 1). Derselbe wurde erst ohne Kohle hochevakuiert und 2 Stunden lang im elektrischen Ofen auf 400° erhitzt, verschlossen und gewogen. Dann folgte das Einfüllen der Kohlen und Wiederholung des Evakuierens und Erhitzens auf 400°, um die Kohlen von ihrem Wasser- und Gasgehalt zu befreien. Die Trocknung und Entgasung nahm je nach Wassergehalt 2 bis 3 Stunden in Anspruch. Nach nochmaligem Wägen des geschlossenen, evakuierten Gefäßes wurde Ligroïn bekannten spezifischen Gewichts einströmen gelassen. Das Ligroïn erwärmte sich dabei, was auf Adsorption desselben durch die Kohle hinweist. Nach Auffüllen bis zur Marke wurde der Kolben mit Inhalt im Wasserbad auf 20° gebracht und schließlich gewogen. Da die Übereinstimmung der Ergebnisse für Kohle II, „Carbo activ", recht gut war, wurde für die anderen Kohlen nur je ein Wert bestimmt. Sämtliche Kohlen

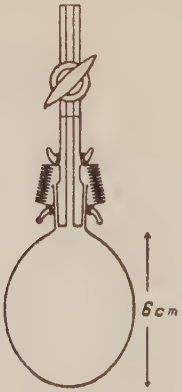


Abbildung 1.

wurden in ihrem ursprünglichen Zustand, d. h. nicht besonders gepulvert, wie sie auch in den unten angegebenen Adsorptionsversuchen zur Verwendung kamen, benutzt. Spezifisches Gewicht des Ligroïns bei 20° $s_{20/4}$: 0,7450. Gewicht der Wasserfüllung des Schliffkolbens bei 20°: 67,206 g, entspricht bei 4° einer Wassermenge von 67,326 g von gleichem Volumen.

I. Merck:

Angewandte, getrocknete und entgaste Kohlemenge: 9,2099 g
Der mit der Kohle beschickte Kolben faßt bei 20° 47,027 g Ligroïn.
Das entspricht einem Volumen von: 63,123 cm³.
Die Kohle verdrängt also: 67,326 — 63,123 = 4,203cm³.
9,2099 g Kohle entspr. 4,203 cm³. s = 2,191.

II. „Carbo activ" von Kahlbaum.

a) Angewandte Kohlemenge: 10,459 g.
Ligroïnfüllung bei 20°: 45,907 g entspr. 61,621 cm³.
Verdrängung: 67,326 — 61,621 = 5,705 cm³.
10,459 g Kohle entspr. 5,705 cm³. s = 1,833.

b) Angewandte Kohlemenge: 8,2814 g.
Ligroïnfüllung bei 20°: 46,791 g entspr. 62,807 cm³.
Verdrängung: 67,326 — 62,807 = 4,519 cm³.
8,2814 g Kohle entspr. 4,519 cm³. s = 1,833.

III. „Außig G 1000."

Angewandte Kohlemenge: 13,538 g.
Ligroïnfüllung bei 20°: 45,101 g entspr. 60,540 cm³.
Verdrängung: 67,326 — 60,540 = 6,786 cm³.
13,538 g Kohle entspr. 6,786 cm³. s = 1,995.

IV. „Carbotox E (Ra II)."

Angewandte Kohlemenge: 13,029 g.
Ligroïnfüllung bei 20°: 45,542 g entspr. 61,131 cm³.
Verdrängung: 67,326 — 61,131 = 6,195 cm³.
13,029 g Kohle entspr. 6,195 cm³. s = 2,103.

Nach dieser Methode hat schon Frl. *Homfray* das spez. Gewicht ihrer Kokosnußkohle unter Verwendung von Wasser als Pyknometerflüssigkeit bestimmt. *P. Honig* (17), der die spez. Gewichte mehrerer Kohlen in verschiedenen Flüssigkeiten untersuchte, evakuierte nicht, sondern ließ die Kohlen 24 Stunden unter der Flüssigkeit stehen; es ist aber zweifelhaft, ob die Luft auf diese Weise vollständig durch die Flüssigkeit verdrängt wird. Andererseits ist zu erwarten, daß Adsorption, also Verdichtung auf der Oberfläche eintritt, die *Harkins und Ewing* (18) als starke Kompression auffassen. Es erscheint daher nicht richtig, das in Flüssigkeiten bestimmte spezfische Gewicht als „wahres" spezifisches Gewicht zu bezeichnen, wie *Herbst* (19) es tut. Für die Berechnung des Volumens der Kohlen, das in den unten beschriebenen Adsorptionsversuchen benötigt wird, spielen jedoch diese Abweichungen vom wahren spezifischen Gewicht keine Rolle.

bei dynamischer Adsorption haben nur orientierenden Charakter. Sie erfolgten in dem von Hene (14) beschriebenen Apparat (Abbildung 2), in den 10 bis 15 g nicht entfeuchtete Kohle eingewogen wurden. Nach Befestigen desselben in einem Wasserbad von 15° wurde ein trockener, nicht zu starker Kohlendioxydstrom unter öfterem Umschütteln hindurchgeleitet und alle 20 Minuten durch Wägung kontrolliert, ob das Gewicht des Gefäßes noch zunahm. Nach 40 Minuten war die Adsorption in allen Fällen beendet.

Die Berechnung geschah in folgender Weise: Die Gewichtszunahme des Gefäßes setzt sich zusammen aus der adsorbierten Gasmenge und aus der Gewichtsdifferenz zwischen der aus dem Gefäß verdrängten Luft und dem dafür eingetretenen Kohlendioxyd. Von der Gewichtszunahme war also dieser Betrag zu subtrahieren, um die adsorbierte Gasmenge zu erhalten.

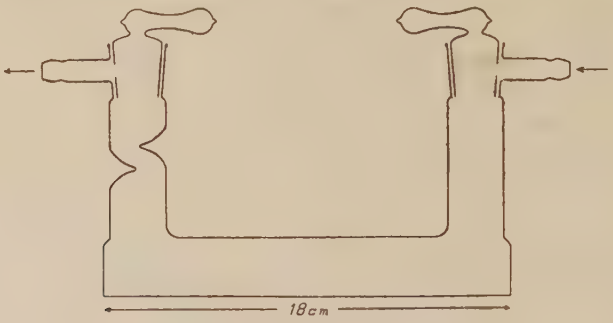


Abbildung 2.

Beispiel der Berechnung:

I. Merck-Kohle:

1. Kohleeinwaage: 12,1997 g; Barometerstand: 74,86 cm Hg.

Leervolumen des Gefäßes . .	151,77 cm³
— Volumen der Kohle . . .	3,60 cm³
	148,17 cm³

148,17 cm³ Luft 15°/74,86 cm Hg = 0,1790 g.

Da 1000 cm³ Kohlendioxyd 0°/76 cm Hg = 1,9652 g wiegen (Landolt-Börnstein) und dieses Volumen sich bei einer Temperaturerhöhung auf 15° und Druckerniedrigung auf 74,86 cm Hg auf 1071,1 cm³ ausdehnt, so ergibt sich das Gewicht von 148,17 cm³ CO_2 15°/74,86 cm Hg zu 0,2719 g. Der Ersatz der anfangs im Gefäß befindlichen Luft durch Kohlendioxyd hat also eine Gewichtszunahme von 0,2719 — 0,1790 g = 0,0929 g zur Folge.

Gesamte Gewichtszunahme	0,2627 g
—	0,0929 g
Von 12,2 g Kohle adsorbierte CO_2-Menge	0,1698 g

Von 1 g feuchte Kohle adsorbierte CO_2-Menge: 0,01392 g = 7,08 cm^3 0°/76 cm bei 15° und 74,86 cm Hg.

2. 1 g Kohle adsorbierte 0,01340 g CO_2 = 6,83 cm^3 CO_2 0°/76 cm bei 15° und 75,53 cm Hg.

II. „Carbo activ."

1. 1 g Kohle adsorbierte 0,02813 g CO_2 = 14,31 cm^3 CO_2 0°/76 cm bei 15° und 75,53 cm Hg.
2. 1 g Kohle adsorbierte 0,02961 g CO_2 = 15,07 cm^3 CO_2 0°/76 cm bei 15° und 77,10 cm Hg.

III. „Außig G 1000."

1. 1 g Kohle adsorbierte 0,04774 g CO_2 = 24,29 cm^3 CO_2 0°/76 cm bei 15° und 75,38 cm Hg.
2. 1 g Kohle adsorbierte 0,05069 g CO_2 = 25,80 cm^3 CO_2 0°/76 cm bei 15° und 75,31 cm Hg.

IV. „Carbotox E."

1. 1 g Kohle adsorbierte 0,1002 g CO_2 = 51,13 cm^3 CO_2 0°/76 cm bei 15° und 74,48 cm Hg.
2. 1 g Kohle adsorbierte 0,09692 g CO_2 = 49,32 cm^3 CO_2 0°/76 cm bei 15° und 74,44 cm Hg.

Der hohe Wassergehalt der Merck-Kohle setzt deren Aktivität beträchtlich herab gegenüber den anderen Kohlen, wenn man die Werte mit den unten folgenden statischen Messungen vergleicht.

II. STATISCHE ADSORPTIONSMESSUNGEN.

1. Apparatur.

Es wurde nach der allgemein angewandten, volumetrischen Methode gearbeitet. Die zur Ausführung der Versuche verwendete Apparatur veranschaulicht Abbildung 3. Sie ähnelt der von *Hene* (14) benutzten. Die wesentlichen Teile sind das Adsorptionsgefäß A mit der Marke bei M, die Bürette B mit dem Niveaugefäß C und dem Rohr D. Das lange Rohr E verbindet das Gefäß A und das Mc. Leod-Manometer ML mit der Hochvakuumpumpe P. Die Verbindungen a und b wurden mit Druckschläuchen hergestellt. Die Hähne H_1 und H_2 sind Dreiweghähne. So läßt sich das Adsorptionsgefäß A mittels der Pumpe P auf Hochvakuum evakuieren und nach entsprechender Drehung der Hähne ein in der Bürette abgemessenes Gasvolumen in das Gefäß A überleiten.

Das Adsorptionsgefäß A ist größer dargestellt in Abbildung 4. Es besitzt zwei Schliffe, die mittels Stahlklammern aufeinander gepreßt werden, um das selbsttätige Öffnen bei Überdruck im Gefäß zu verhindern. Schliff S_1 dient zum Einfüllen der Kohle, Schliff S_2 hält das Thermoelement aus Kupfer-Konstantan, das bis etwa in die Mitte der eingefüllten Kohle reicht. Als Schliff-Fett wurde Hochvakuumfett benutzt, das durch Erhitzen auf etwa 100° im Hochvakuum von Wasser und leichtflüssigen Stoffen befreit wurde. Das gebogene

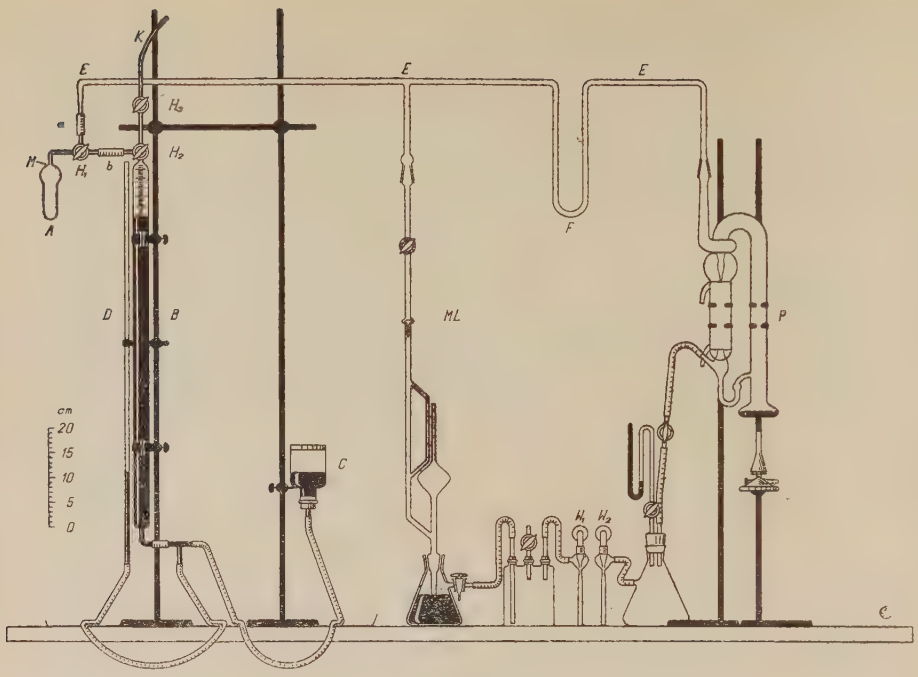


Abbildung 3.

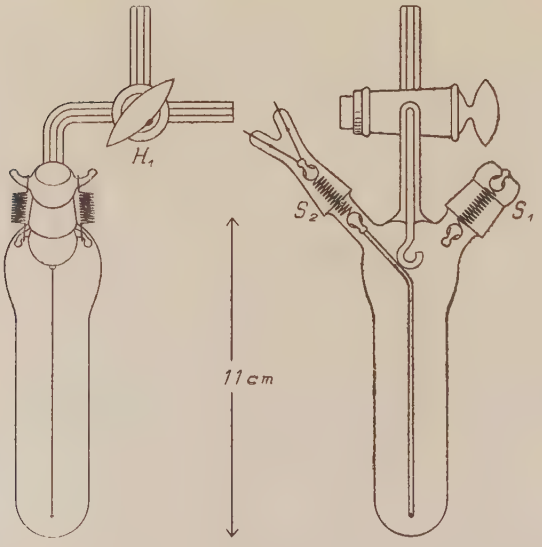


Abbildung 4.

Ende der Kapillare im Gefäß A sollte das Versprühen der Kohle in das Rohr E verhindern. Das Aufwirbeln der pulverförmigen Kohlen tritt jedoch bei schnellem Evakuieren und Erhitzen so plötzlich auf wie der Siedeverzug bei überhitzten Flüssigkeiten. Dabei wird die Kohle durch die gebogene Kapillare, den wenig geöffneten Hahn H_1 und Rohr E bis zur Pumpe P gestoßen. Man muß also beim Evakuieren und Erhitzen der Kohle so vorsichtig zu Werke gehen, daß ein Aufwirbeln derselben nicht stattfindet.

Die Bürette B faßt 200 cm^3; ihre Teilung ist in halbe Kubikzentimeter unterteilt. Sie wurde mit Hilfe von Quecksilber von 10 zu 10 cm^3 nachgeeicht. Das kapillare Ansatzrohr K mit dem Zweiweghahn H_3 diente zum Einleiten des zu adsorbierenden Gases in die Bürette. Als Sperrflüssigkeit wurde in verd. Salpetersäure gereinigtes, trockenes Quecksilber verwendet. Die Höhenunterschiede der Quecksilbermenisken in der Bürette und im Niveaugefäß C konnten mittels eines guten, 1,50 m langen Lineals auf Zehntelmillimeter Quecksilber ermittelt werden. Zwecks bequemer Ablesung wurde das Rohr D angebracht, das mit dem Niveaugefäß C kommuniziert.

W_1 und W_2 sind Wasserstrahlpumpen. W_1 ist zur Bedienung des Mc. Leod-Manometers erforderlich, W_2 erzeugt das Vorvakuum für die Pumpe P.

2. Ausführung der Adsorptionsversuche.

Ca. 1 g Kohle wird aus der Vorratsflasche, also nicht vorbehandelt, weder getrocknet, noch besonders gepulvert, in das Adsorptionsgefäß A der Apparatur Abbildung 3 eingewogen. Nach Befestigen desselben bei a und b mittels Druckschlauches, Glas auf Glas, wird die Bürette durch Heben des Niveaugefäßes C vollkommen mit Quecksilber gefüllt. Zur Verdrängung der Luft aus dem Kapillarrohr K wird nun der Kohlendioxydstrom an dieses angeschaltet und durch K und b in E geleitet.

Das Kohlendioxyd wurde im Kippschen Apparat, der nach Pregls Angaben für die Mikrostickstoffbestimmung vorbereitet war, entwickelt. Das Gas hatte zur Bindung mitgerissener Salzsäurenebel gepulvertes Natriumbikarbonat, das in reichlichen Lagen von Glaswolle gebettet war, zu passieren und wurde dann durch Calciumchlorid, konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Diese Reagenzien befanden sich in U-Rohren mit Schliffhähnen. Das Kohlendioxyd wurde vor jedem Versuch im Mikroazotometer auf Reinheit geprüft und erst dann angeschlossen, wenn die sogenannten Mikroblasen auftraten.

Nach viertelstündigem Durchleiten des Kohlendioxyds durch K, b und E werden Bürette und Kapillare K geschlossen, und man beginnt mit dem Evakuieren zwecks Entgasung und Trocknung der Kohle. Dies mußte, wie oben schon erwähnt, besonders bei den pulverförmigen Kohlen sehr vorsichtig geschehen, da sonst die Kohle aufgewirbelt und in das Rohr E hinübergesogen wird. Daher wird zuerst nur das Wasserstrahlpumpenvakuum während $^1/_4$ Stunde an-

gestellt. Dann heizt man allmählich innerhalb ½ Stunde mittels eines elektrischen Ofens auf 100°, beläßt die Temperatur je nach Feuchtigkeitsgehalt der Kohlen 1 bis 2 Stunden auf dieser Höhe und setzt darauf die Hochvakuumpumpe in Betrieb. Ist der niedrigste Druck von 0,0003 bis 0,0004 mm Hg erreicht, so wird die Heiztemperatur langsam auf 400° gesteigert und 1 Stunde auf dieser Höhe gelassen. Nach Entfernen des Ofens und allmählichem Abkühlen auf Zimmertemperatur taucht man das Adsorptionsgefäß A bis zur Marke M bei laufenden Pumpen in das Temperaturbad.

Als Bäder dienten für 0°: gewaschenes, fein gemahlenes Eis mit destilliertem Wasser; für 15°: Wasser, das durch Zugabe von Eis bzw. warmem Wasser auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Für die tieferen Temperaturen kam Kohlensäureschnee in Aceton zur Verwendung. Die Temperatur von 100° lieferte der elektrische Ofen. Die flüssigen Bäder befanden sich in Dewargefäßen. Die Temperaturmessung geschah im Bad außerhalb des Adsorptionsgefäßes mit Hilfe geeichter Thermometer, während das Thermoelement zur Kontrolle der Temperaturkonstanz innerhalb des Gefäßes diente.

Hat das Gefäß A die Badtemperatur angenommen, so wird das Niveaugefäß C tief eingestellt und die Bürette bis zu dem im oberen Teil der Bürette befindlichen Teilstrich 20 cm^3 mit Gas gefüllt. Druck, Temperatur und Volumen werden nach 5 Minuten, wie in der Gasanalyse üblich, abgelesen, dann durch entsprechende Drehung der Dreiweghähne H_1 und H_2 die Pumpen abgeschaltet und das Adsorptionsgefäß A mit der Bürette B verbunden, so daß Adsorption eintritt.

In Vorversuchen zeigte sich, daß das Adsorptionsgleichgewicht in höchstens 2 Minuten erreicht wird, wenn man sukzessive kleine Gasvolumina einwirken läßt. In den folgenden 15 Minuten verkleinerte sich das Volumen in der Bürette um 0,3 bis 0,4 cm^3. Während dieser Zeit werden wahrscheinlich nur noch Temperaturunterschiede ausgeglichen. In weiteren 45 Minuten änderte sich das Restvolumen in der Bürette nicht mehr, sofern die Außentemperatur konstant blieb.

Daher werden nach jeder Adsorption Volumen, Druck und Temperatur nach 15 Minuten abgelesen, nachdem 5 Minuten vorher die Kohle kräftig durchgeschüttelt worden war. Man unterbricht dann die Verbindung zwischen A und B wieder, führt Gas bis zum Teilstrich 40 cm^3 der Bürette ein und nimmt die nächste Adsorption bei höherem Druck vor. So wird fortgeschritten jeweils um 20 cm^3 bei steigendem Druck, bis die Bürette annähernd mit Gas gefüllt ist. Zur Erzielung höherer Drucke wird dann das Niveaugefäß C gehoben und kein neues Gas mehr zugeführt. Für die Messungen bei abnehmendem Druck senkt man das Niveaugefäß wieder und saugt schließlich 20 bis 30 cm^3 Gas vor jeder Messung aus der Bürette ab.

So wurden im Druckbereich von 0 bis 100 cm Hg 1. 10 bis 15 Adsorptionswerte bei steigendem Druck, 2. etwa ebensoviele Werte bei fallendem Druck, also Desorptionswerte, erhalten für die „Hochaktive

Kohle“ von Merck bei den Temperaturen 0°, 15°, 100°, —40°, —47° und —75,° für Kahlbaums „Carbo activ“ bei 0° und 15°, für „Außig G 1000“ bei 0°, 15° und —40°, für „Carbotox E (Ra II)“ bei 0°, 15° und 20°. Eine Einzelmessung an der Merck-Kohle bei 15° und Atmosphärendruck (Tabelle 3), bei der einer entgasten und getrockneten Kohleprobe 200 cm³ Gas auf einmal zugeführt wurden, zeigt gute Übereinstimmung mit dem innerhalb der Isotherme von 15° erhaltenen Wert. Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts nahm dann etwas mehr Zeit in Anspruch. Nach 30 Minuten blieb das Restvolumen in der Bürette konstant.

Zur Berechnung der adsorbierten Gasmengen ist die Kenntnis folgender drei Volumina erforderlich:

1. Der Raum im Adsorptionsgefäß bis zur Marke M,
2. Das Volumen der Kapillare b von der Marke M bis zum Dreiweghahn H_2 an der Bürette.
3. Das Volumen in der Bürette.

Volumen 1 ergab sich durch Auswägen mit Wasser. Das Gefäß faßte bis zur Marke 54,4 g Wasser von 4°.

Volumen 2 wurde als Differenz des ganzen Raumes A + Kapillare b und dem unter 1 bestimmten Volumen erhalten. Zur Ermittlung des Raumes A + b wurde ein abgemessenes Volumen Luft aus der Bürette in das auf konstanter Temperatur (0°) gehaltene, hochevakuierte Adsorptionsgefäß A übergeleitet.

Volumen der Kapillare b: 3,6 cm³.

Beispiel der Berechnung der adsorbierten Gasmenge:

Einzeladsorption von Kohlendioxyd an „Hochaktive Kohle“ von Merck bei 15° und 77,12 cm Hg. Die angewandte Kohleprobe wurde, wie oben angegeben, entgast und entfeuchtet und nur zu einer Messung bei Atmosphärendruck benutzt (Tabelle 3).

Die Einwaage an feuchter Kohle betrug 1,5216 g; bei einem Feuchtigkeits- und Gasgehalt von 35,42% entspricht diese Menge 0,9827 g trockner, entgaster Kohle. Das spezifische Gewicht der Kohle wurde zu 2,191 gefunden; daraus errechnet sich das Volumen der Kohle zu 0,4 cm³.

In der Bürette wurden als Ausgangsvolumen: 191,6 cm³ bei 20,3° und 77,12 cm Hg = 190,7 cm³ 15°/76 cm Hg abgemessen. Nach der Adsorption hat sich das nicht adsorbierte Restvolumen verteilt auf:

1.	das Adsorptionsgefäß A		54,4 cm³ 15°/77,12 cm
	— Volumen der Kohle		0,4 cm³
			54,0 cm³ 15°/77,12 cm
2.	die Kapillare b	3,6 cm³ 20,2°/77,12 cm	
3.	die Bürette	44,6 cm³ 20,2°/77,12 cm	
		48,2 cm³ 20,2°/77,12 cm	= 47,3 cm³ 15°/77,12 cm
	Gesamtes Restvolumen		101,3 cm³ 15°/77,12 cm
			= 102,8 cm³ 15°/76 cm

0,9827 g Kohle adsorbierten 190,7 — 102,8 = 87,9 cm^3 15°/76 cm.
1 g Kohle adsorbiert 89,5 cm^3 15°/76 cm bei 15° und 77,12 cm Hg.
oder 84,8 cm^3 0°/76 cm bei 15° und 77,12 cm Hg.

In den folgenden Tabellen 1 bis 15 sind die gemessenen Adsorptionswerte angegeben.

Spalte I gibt den Gleichgewichtsdruck in cm Hg an. Es wurden für jede Isotherme etwa 30 Messungen ausgeführt. Da jede Messung 30 Minuten in Anspruch nimmt, so sind zwischen der ersten und der letzten Messung mindestens 15 Stunden verstrichen.

Spalte II enthält die adsorbierten Gasvolumina in cm^3 bezogen auf 1 g Kohle, 76 cm Hg und 0°. Die graphischen Darstellungen finden sich in den Kurvenbildern I bis V. Die Reproduzierbarkeit der Messungen erweist sich an den mit verschiedenen Kohleproben erhaltenen Werten für Merck-Kohle bei 0° (Tabelle 1 und 2). Wenn man die Werte graphisch aufträgt (vgl. Kurvenbild I im Anhang: Isothermen der Merck-Kohle), decken sich die sich daraus ergebenden Isothermen genau. Bei sämtlichen Isothermen, die oberhalb und bei 0° aufgenommen wurden, fallen die Kurven der Adsorption (dargestellt durch o) und Desorption (dargestellt durch +) innerhalb der Versuchsfehler zusammen. Für die Einstellung des Gleichgewichts reichen also 15 Minuten aus. Bei den niederen Temperaturen treten jedoch Abweichungen an der sehr porösen, pulverförmigen Merck-Kohle auf. Die Kurven der Desorption liegen etwas höher als die der Adsorption. Diese Erscheinung bildet offenbar einen Parallelfall zu der von *Mc. Bain* (20) beobachteten Tatsache, daß bei der Adsorption von Wasserstoff an Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft der größte Teil des Gases schnell, daß aber eine kleine Menge Gas anschließend erst in größeren Zeiträumen aufgenommen wird. *Mc. Bain* nennt daher den Gesamtvorgang „Sorption", die sich zusammensetzt aus der schnell verlaufenden Adsorption, also Oberflächenverdichtung, und der langsam verlaufenden Absorption, einer Lösung des Gases im Innern der Kohle. *Richardson* wies auf dasselbe Phänomen bei der Kohlendioxydsorption hin. Er führte der Kohle eine bestimmte Menge Gas zu und stellte den Gleichgewichtsdruck bei verschiedenen Temperaturen fest. Der Gleichgewichtsdruck wurde im Temperaturbereich unter 55° niedriger gefunden, wenn er von höherer Temperatur zu einer bestimmten, tieferen überging, als wenn die Temperatur von tieferem Stand auf die gleiche erhöht wurde. Die gekörnte, wenig poröse Kohle „Außig G 1000" (Tabelle 12, Kurvenbild III) zeigt diesen Effekt dagegen bei —40° in nur sehr geringem Maße.

VERSUCHSERGEBNISSE

Tabelle 1.

„Hochaktive Kohle“ von Merck.

1. Isotherme bei 0° (273° abs.).

Kohleeinwaage: 1,5216 g = 0,9827 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II v_0 adsorb. Vol. in cm^3 bez. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III v_0 ber. nach Freundlich (3—15) 1/n: 0,63603 α: 7,1731	IV v_0 ber. nach Freundlich (1—15) 1/n: 0,80944 α: 3,7136
1	0,26	0,84	3,05	1,25
2	1,26	5,24	8,31	4,48
3	4,11	15,02	17,63	11,66
4	9,96	29,82	30,95	23,87
5	18,86	46,88	46,45	40,01
6	29,01	62,43	61,09	56,71
7	38,81	75,29	73,50	71,76
8	47,46	85,67	83,54	84,47
9	55,76	94,74	92,56	96,23
10	63,26	102,62	100,28	106,56
11	70,48	109,86	107,43	116,33
12	76,38	115,10	113,09	124,16
13	85,93	122,91	121,85	136,55
14	93,63	129,42	128,71	146,38
15	99,83	134,25	134,06	154,20
16	97,25	132,60		
17	86,15	123,65		
18	76,38	115,55		
19	65,48	105,90		
20	63,11	103,43		
21	57,08	96,22		
22	50,13	89,37		
23	43,76	82,07		
24	37,10	73,93		
25	29,68	63,97		
26	23,53	54,64		
27	17,93	45,60		
28	14,04	39,11		
29	11,57	34,44		

Mittlere Abweichungen:

$$\frac{\Sigma|\triangle|}{x} = 1{,}71 \qquad 6{,}62$$

$$\sqrt{\frac{\Sigma\triangle^2}{x}} = 1{,}90 \qquad 8{,}77$$

$$\frac{\Sigma|\triangle\%|}{x} = 24{,}08 \qquad 12{,}92$$

V v_0 ber. nach Langmuir (1—15) c_1: 205,84 c_2: 0,016524	VI v_0 ber. nach Zeise (4—15) k_1: —80871 k_2:—0,0050645	VII v_0 ber. nach Fischbeck (5, 10, 15) A: 117,09 B: 0,61530 C: 32,913	A v_0 Parabel (0, 9, 2, 15) K: 255,06 a: 3,00 b: 27,69
0,88	5,22	0,92	1,15
4,20	11,53	4,35	5,27
13,09	20,97	13,28	14,90
29,09	33,16	28,62	29,81
48,91	46,75	46,88	46,98
66,70	59,70	63,22	62,67
80,43	71,15	76,28	75,58
90,48	80,92	86,39	85,76
98,71	90,24	95,20	94,73
105,20	98,77	102,62	102,31
110,75	107,18	109,37	109,21
114,84	114,26	114,68	114,60
120,78	126,28	122,89	122,92
125,03	136,62	129,26	129,30
128,15	145,48	134,24	134,26
			für p: = 0,00 v = —0,03
2,69	4,36	0,53	0,19
3,28	5,07	0,73	0,27
5,40	49,09	3,13	2,72

Tabelle 2.

„Hochaktive Kohle“ von Merck.

2. Isotherme bei 0° (273° abs.).

Kohleeinwaage: 1,4416 g = 0,9310 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II v_0 adsorb. Vol. in cm^3 bez. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III v_0 ber. nach Freundlich (2—10) 1/n: 0,64274 α: 6,9509
1	0,63	2,70	5,17
2	3,88	14,06	16,62
3	12,43	34,98	35,12
4	26,20	58,44	56,71
5	41,01	78,15	75,64
6	54,78	93,87	91,10
7	63,88	103,26	100,56
8	75,23	114,01	111,70
9	85,78	123,08	121,55
10	99,08	133,81	133,33
11	93,28	129,47	
12	75,23	114,66	
13	63,18	102,96	Mittlere
14	54,45	94,27	$\frac{\Sigma \lvert \triangle \rvert}{x} = 1{,}92$
15	45,62	84,22	
16	36,90	73,67	
17	28,70	62,22	$\sqrt{\frac{\Sigma \triangle^2}{x}} = 2{,}12$
18	20,80	50,37	
19	16,00	42,15	
20	12,90	36,48	$\frac{\Sigma \lvert \triangle \% \rvert}{x} = 12{,}55$
21	10,75	32,28	

IV v_0 ber. nach Freundlich (1—10) 1/n: 0,7597 α: 4,4779	V v_0 ber. nach Langmuir (1—10) c_1: 199,12 c_2: 0,017856	VI v_0 ber. nach Zeise (3—10) k_1: —85032 k_2:—0,0049150	A v_0 Parabel (0, 6, 2, 10) K: 255,50 a: 2,98 b: 27,59
3,15	2,22	8,22	2,78
12,54	12,90	20,57	14,27
30,38	36,17	37,63	35,15
53,53	63,46	56,71	58,74
75,23	84,17	74,12	78,41
93,73	98,46	89,54	93,87
105,36	106,10	99,79	103,09
119,28	114,14	112,98	113,75
131,78	120,47	125,94	122,98
147,05	127,21	143,72	133,87 für p = 0,00 v = 0,00
Abweichungen:			
4,39	3,06	4,20	0,16
5,83	3,79	4,87	0,19
7,65	6,05	28,51	0,63

Tabelle 3.

„Hochaktive Kohle“ von Merck.

3. Isotherme bei 15° (288° abs.).

Kohleeinwaage: 1,5216 g = 0,9827 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II vo adforb. Vol. in cm^3 ber. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III vo ber. nach Freundlich (3—15) 1/n: 0,67443 α: 4,4889
1	0,45	1,10	2,62
2	2,15	5,32	7,52
3	6,35	13,83	15,62
4	13,75	25,52	26,29
5	23,20	37,68	37,42
6	32,85	48,28	47,31
7	41,73	57,00	55,60
8	49,72	63,88	62,57
9	57,33	70,32	68,87
10	64,56	75,75	74,62
11	71,50	80,89	79,88
12	77,05	85,34	84,07
13	86,61	91,59	90,98
14	95,45	97,37	97,15
15	102,95	101,93	102,22
16	95,75	97,42	
17	87,55	92,20	
18	77,05	85,09	
19	71,11	80,85	
20	64,85	76,47	
21	58,20	71,67	
22	51,65	66,17	Mittlere
23	45,26	61,01	$\frac{\Sigma \lvert \triangle \rvert}{x} = 1{,}08$
24	39,55	54,62	
25	33,05	49,07	
26	26,98	42,74	$\sqrt{\frac{\Sigma \triangle^2}{x}} = 1{,}22$
27	21,55	36,79	
28	16,96	31,12	
29	13,29	26,36	$\frac{\Sigma \lvert \triangle\,\% \rvert}{x} = 14{,}01$
30	10,96	22,93	
31	9,21	20,35	
Einzeladsorption bei 15°: Einwaage wie oben.			
	77,12	84,79	

IV v_0 ber. nach Freundlich (1—15) 1/n: 0,8107 α: 2,6463	V v_0 ber. nach Langmuir (1—15) c_1: 168,93 c_2: 0,013228	VII v_0 ber. nach Fischbeck (5, 10, 15) A: 89,395 B: 0,49615 C: 38,93	A v_0 Parabel (0, 9, 2, 15) K: 161,89 a: 5,87 b: 30,83
1,39	1,00	1,02	1,16
4,92	4,67	4,73	5,20
11,84	13,09	12,98	13,65
22,16	26,00	25,11	25,53
33,86	39,67	37,68	37,77
44,88	51,17	48,37	48,34
54,49	60,08	56,96	56,95
62,81	67,02	63,97	64,04
70,49	72,86	70,18	70,32
77,63	77,81	75,75	75,95
84,32	82,11	80,85	81,09
89,58	85,27	84,70	85,03
98,50	90,20	91,32	91,53
106,57	94,27	97,13	97,24
113,30	97,41	101,93	101,90
			für p = 0,00 v = 0,00

Abweichungen:

3,60	1,86	0,23	0,11
4,79	2,27	0,35	0,14
8,32	4,48	1,87	0,72

Tabelle 4.

„Hochaktive Kohle“ von Merck.

4. Isotherme bei 100° (373° abs.).

Kohleeinwaage: 1,7200 g = 1,1108 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II vo adsorb. Vol. in cm^3 bez. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III vo ber. nach Freundlich (1—27) 1/n: 0,91339 α: 0,34530
1	0,58	0,36	0,21
2	4,83	1,50	1,46
3	12,13	3,40	3,37
4	20,43	5,31	5,43
5	28,35	6,95	7,33
6	36,25	8,77	9,17
7	43,90	9,94	10,93
8	51,30	11,28	12,60
9	58,30	12,62	14,16
10	65,27	14,09	15,70
11	76,00	16,94	18,03
12	87,75	18,77	20,57
13	94,52	21,03	22,01
14	106,82	23,71	24,62
15	99,52	22,08	
16	91,14	19,80	
17	76,34	17,09	
18	65,74	14,81	
19	58,59	13,49	
20	50,94	12,39	
21	43,44	10,43	
22	35,19	9,41	
23	28,36	8,01	
24	21,96	6,22	
25	16,09	5,06	
26	11,59	3,15	
27	8,42	2,33	

Mittlere

$$\frac{\Sigma|\triangle|}{x} = 0{,}81$$

$$\sqrt{\frac{\Sigma\triangle^2}{x}} = 1{,}01$$

$$\frac{\Sigma|\triangle^{0}/_{0}|}{x} = 9{,}14$$

IV v_0 ber. nach Freundlich (1—14) 1/n: 0,81092 α: 0,48157	V v_0 ber. nach Langmuir (1—14) c_1: 55,215 c_2: 0,0057101	A v_0 Parabel (0, 8, 3, 14) K: 142,44 a: 712,65 b: 318,25
0,31	0,18	0,49
1,73	1,48	1,43
3,64	3,58	3,06
5,56	5,77	4,89
7,26	7,69	6,63
8,85	9,47	8,35
10,34	11,07	10,02
11,73	12,51	11,63
13,02	13,79	13,13
14,27	14,99	14,63
16,14	16,71	16,92
18,14	18,43	19,40
19,26	19,36	20,83
21,27	20,92	23,40
		für p = 0,00 v = 0,34

Abweichungen:

0,58	0,84	0,31
0,88	1,10	0,36
6,12	10,34	6,12

Tabelle 5.

„Hochaktive Kohle“ von Merck.

5. Isotherme bei —40° (233° abs.).

Kohleeinwaage: 1,5216 g = 0,9827 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II vo adsorb. Vol. in cm^3 bez. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III vo ber. nach Freundlich (4—15) 1/n: 0,45440 α: 33,651	IV vo ber. nach Freundlich (2—15) 1/n: 0,61108 α: 18,668
1	0,00	1,33	0,00	0,00
2	0,25	6,82	17,92	8,00
3	1,17	19,86	36,14	20,55
4	3,47	45,78	59,23	39,93
5	8,63	80,43	89,60	69,67
6	17,15	120,55	122,43	106,02
7	29,15	159,26	155,78	146,59
8	41,25	193,91	182,40	181,23
9	52,95	215,03	204,34	211,15
10	62,05	229,77	219,60	232,59
11	69,90	244,42	231,82	250,20
12	77,40	252,70	242,78	266,19
13	85,65	261,65	254,22	283,20
14	92,75	270,40	263,59	297,37
15	100,35	276,08	273,21	312,03
16	89,47	265,76		
17	84,45	260,78		
18	77,40	252,87		
19	68,35	240,54		
20	61,75	231,58		
21	56,70	224,23		
22	50,97	215,00		
23	44,37	201,52		
24	37,75	187,44		
25	31,37	171,87		
26	25,85	156,07		
27	21,38	142,12		
28	18,45	130,84		

V	VI	A	B	C
v_0 ber. nach Langmuir (2—15) c_1: 327,86 c_2: 0,042674	v_0 ber. nach Zeise (5—15) k_1: 6037300 k_2: 0,00055266	v_0 Parabel (2, 6, 4, 15) K: 714,86 a: —0,98 b: —10,57	v_0 Parabel unterer Teil (0, 5, 2, 7) K: 1040,0 a: 0,233 b: 15,58	v_0 Parabel oberer Teil (8, 10, 9, 15) K: 343,28 a: —22,02 b: —112,28
0,00	0,00	—	0,05	—
3,46	14,61	—	6,83	—
15,59	31,60	22,22	22,62	—
42,29	54,38	52,76	46,48	—
88,24	85,63	84,52	80,43	—
138,54	120,44	118,09	118,88	—
181,75	156,51	152,48	159,23	161,75
209,08	185,57	180,24	192,13	193,53
227,28	209,58	203,32	219,61	215,32
237,98	226,33	219,52		229,51
245,54	239,72	232,54		240,49
251,67	251,74	244,30		250,16
257,43	264,25	256,59		260,08
261,74	274,46	272,91		268,10
265,80	284,91	277,09		276,27

Tabelle 6.

„Hochaktive Kohle" von Merck.

6. Isotherme bei —47° (226° abs.).

Kohleeinwaage: 1,5216 g = 0,9827 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II v_0 adsorb. Vol. in cm³ bez. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III v_0 ber. nach Freundlich (5—15) 1/n: 0,41739 α: 44,556	IV v_0 ber. nach Freundlich (1—15) 1/n: 0,67531 α: 16,92
1	0,07	1,54	14,69	2,81
2	0,27	7,18	25,80	6,99
3	0,82	20,64	43,03	15,99
4	2,55	44,84	63,65	30,13
5	6,19	79,81	95,36	57,95
6	13,55	125,55	132,24	98,36
7	24,71	173,16	169,94	147,59
8	38,61	213,68	204,78	199,53
9	51,78	240,11	231,30	248,05
10	61,89	256,18	249,28	274,35
11	69,25	269,15	261,31	296,07
12	77,01	281,46	273,12	318,05
13	85,91	289,30	285,86	342,38
14	91,96	297,10	294,09	358,51
15	100,01	305,36	304,57	379,40
16	95,06	299,66		
17	85,14	289,49		
18	77,01	280,85		
19	68,21	269,12		
20	61,16	258,88		
21	55,80	249,24		
22	50,12	240,34		
23	44,25	227,94		
24	38,73	215,44		
25	35,45	201,80		
26	28,80	187,58		
27	24,17	173,08		
28	20,55	158,77		
29	18,00	145,62		
30	15,80	140,20		

V v_0 ber. nach Langmuir (1—15) c_1: 348,72 c_2: 0,052446	A v_0 Parabel (1, 6, 3, 15) K: 831,03 a: —0,34 b: —18,39	B v_0 Parabel unterer Teil (0, 4, 2, 6) K: 1470,1 a: 0,138 b: 16,10	C v_0 Parabel oberer Teil (8, 13, 9, 15) K: 371,25 a: —22,14 b: —135,38
1,28	—	1,39	—
4,87	—	8,39	—
16,05	40,35	23,34	—
38,26	59,26	44,38	—
85,47	88,12	80,35	—
144,87	123,17	125,76	—
196,84	160,70	175,03	166,27
233,44	196,73		213,58
254,81	225,05	für $p = 0{,}00$	240,19
266,59	244,56	$v = -1{,}86$	256,86
273,46	257,75		267,67
279,52	271,81		278,11
285,38	285,06		289,25
288,83	294,33		296,38
292,89	306,19		305,41

Tabelle 7.

„Hochaktive Kohle“ von Merck.

7. Isotherme bei —75° (198° abs.).

Kohleeinwaage: 1,3060 g = 0,8434 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II v_o adsorb. Vol. in cm^3 bez. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III v_o ber. nach Freundlich (4—9) 1/n: 0,29878 α: 119,99	IV v_o ber. nach Freundlich (1—9) 1/n: 0,59654 α: 43,359
1	0,11	6,21	62,05	11,62
2	0,36	26,73	88,42	23,57
3	1,36	70,31	131,53	52,09
4	3,81	145,30	178,94	96,30
5	10,26	253,57	240,58	173,90
6	29,91	361,64	331,19	329,20
7	51,31	407,83	389,15	454,23
8	60,38	422,53	408,55	500,59
9	103,25	460,33	479,57	689,42

V v_0 ber. nach Langmuir (1—9) c_1: 490,87 c_2: 0,11336	VI v_0 ber. nach Zeise (5—9) k_1: 1107500 k_2: 0,028360	A v_0 Parabel (1, 6, 3, 9) K: 917,87 a: 12,90 b: —145,44	B v_0 Parabel unterer Teil (0, 4, 2, 5) K: 7748,8 a: 0,074 b: 28,94	C v_0 Parabel oberer Teil (6, 8, 7, 9) K: 171,78 a: —30,12 b: —349,11
6,05	29,69	254,72	8,82	—
19,25	53,52	255,76	29,05	—
65,57	102,59	259,85	76,47	—
148,06	166,24	269,29	144,54	—
263,93	252,74	291,24	254,04	—
379,07	360,65	343,68	453,08	—
418,85	409,85	388,21		409,45
428,28	422,99	404,80	für p = 0,00	421,20
452,24	459,63	471,96	v = —5,00	461,19

Tabelle 8.

„Carbo activ“ von Kahlbaum.

1. Isotherme bei 0° (273° abs.).

Kohleeinwaage: 1,5133 g = 1,2082 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II v_0 adsorb. Vol. in cm^3 bez. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III v_0 ber. nach Freundlich (3—14) 1/n: 0,64350 α: 3,4720
1	0,38	0,87	1,86
2	1,96	4,49	5,35
3	6,66	11,16	11,76
4	14,78	19,83	19,65
5	24,64	27,52	27,30
6	34,14	33,99	33,67
7	42,87	39,18	38,98
8	50,70	43,68	43,43
9	58,32	47,71	47,52
10	67,00	52,30	51,96
11	76,80	56,87	56,74
12	84,95	60,64	60,55
13	92,52	63,95	63,94
14	100,83	67,52	67,59
15	97,48	66,01	
16	87,15	61,59	
17	76,80	57,12	
18	65,88	51,92	
19	57,85	48,04	
20	48,48	42,92	
21	39,00	37,54	
22	30,35	31,76	
23	22,30	26,07	
24	16,05	21,28	
25	12,40	18,00	
26	10,08	15,73	
27	8,48	13,83	
28	7,32	12,43	
29	6,33	11,41	
30	5,65	10,49	

IV v_0 ber. nach Freundlich (1—14) 1/n: 0,74853 α: 2,3198	V v_0 ber. nach Langmuir (1—14) c_1: 96,584 c_2: 0,018662	VI v_0 ber. nach Zeise (3—14) k_1: —16205 k_2:—0,0057063	A v_0 Parabel (1, 10, 3, 14) K: 67,94 a: 4,95 b: 17,42
1,12	0,68	3,00	1,61
3,84	3,41	6,85	4,25
9,59	10,68	12,80	10,67
17,42	20,88	19,54	19,19
25,54	30,42	26,05	27,42
32,60	37,59	31,67	34,12
38,65	42,93	36,65	39,58
43,82	46,96	41,09	44,07
48,67	50,34	45,48	48,14
54,00	53,67	50,66	52,50
59,81	56,89	56,88	57,11
64,50	59,23	62,46	60,73
68,73	61,16	68,10	63,96
73,33	63,07	74,96	67,36
			für p = 0,00 v = 0,92

Tabelle 9.

„Carbo activ" von Kahlbaum.

2. Isotherme bei 15° (288° abs.).

Kohleeinwaage: 1,5133 g = 1,2082 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II v_0 adsorb. Vol. in cm^3 bez. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III v_0 ber. nach Freundlich (3—15) 1/n: 0,66840 α: 2,2967	IV v_0 ber. nach Freundlich (1—15) 1/n: 0,65247 α: 2,4368	V v_0 ber. nach Langmuir (1—15) c_1: 69,652 c_2: 0,019546	A v_0 Parabel (1, 10, 3, 15) K: 41,62 a: 8,23 b: 17,40
1	0,25	1,11	0,91	0,99	0,34	1,39
2	2,67	4,00	4,43	4,63	3,45	3,90
3	8,57	9,23	9,65	9,90	9,99	9,04
4	17,37	15,38	15,48	15,70	17,65	15,24
5	26,90	20,70	20,74	20,88	24,00	20,84
6	35,50	24,96	24,96	25,02	28,53	25,26
7	43,57	28,71	28,63	28,60	32,04	29,03
8	51,40	32,22	31,97	31,86	34,91	32,42
9	58,85	35,27	35,00	34,80	37,26	35,44
10	65,81	38,02	37,71	37,43	39,19	38,11
11	72,51	40,58	40,24	39,88	40,84	40,57
12	77,46	42,43	42,05	41,63	41,95	42,32
13	86,46	45,51	45,26	44,72	43,76	45,38
14	93,13	47,77	47,57	46,95	44,96	47,55
15	100,77	50,03	50,13	49,42	46,20	49,96
16	91,34	47,26				für p = 0,00 v = 1,11
17	84,66	45,00				
18	77,46	42,91				
19	65,86	38,59				
20	56,49	34,86				
21	46,81	30,70				
22	37,10	25,33				
23	27,89	20,99				
24	20,05	16,68				
25	14,27	13,16				
26	10,98	10,83				

Tabelle 10.

„Außig G 1000."

1. Isotherme bei 0° (273° abs.).

Kohleeinwaage: 1,0801 g = 0,9642 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II v_0 adsorb. Vol. in cm^3 bez. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III v_0 ber. nach Freundlich (3—15) 1/n: 0,59033 α: 5,3454	IV v_0 ber. nach Freundlich (1—15) 1/n: 0,71383 α: 3,3343	V v_0 ber. nach Langmuir (1—15) c_1: 106,19 c_2: 0,02488	A v_0 Parabel (1, 10, 3, 15) K: 82,82 a: 1,53 b: 10,63
1	0,21	0,81	2,13	1,09	0,55	1,37
2	1,26	4,72	6,13	3,93	3,23	4,57
3	5,03	12,93	13,87	10,55	11,81	12,68
4	12,85	23,80	24,13	20,63	25,73	23,88
5	22,21	33,55	33,34	30,50	37,79	33,71
6	31,85	41,55	41,24	39,45	46,95	41,95
7	40,70	48,16	47,66	46,99	53,43	48,51
8	48,77	53,56	53,03	53,47	58,21	53,91
9	56,10	58,19	57,57	59,09	61,86	58,46
10	63,34	62,58	61,88	64,43	64,97	62,67
11	70,68	66,79	66,02	69,68	67,70	66,70
12	75,40	69,19	68,60	72,98	69,26	69,19
13	84,83	73,85	73,53	79,38	72,05	73,94
14	93,50	77,88	77,87	85,10	74,27	78,09
15	103,07	82,51	82,49	91,20	76,40	82,44
						für p = 0,00 v = 0,55
16	95,10	78,61				
17	85,28	73,87				
18	75,40	69,27				
19	67,83	64,78				
20	63,62	62,12				
21	56,91	58,36				
22	49,07	53,46				
23	41,20	48,18				
24	33,46	42,73				
25	26,12	36,80				
26	19,55	30,88				
27	14,45	25,19				
28	11,32	21,41				
29	9,23	18,55				
30	7,75	16,41				

Tabelle 11.

„Außig G 1000."

2. Isotherme bei 15° (288° abs.).

Kohleeinwaage: 1,4069 g = 1,2560 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II v_o adsorb. Vol. in cm^3 bez. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III v_o ber. nach Freundlich (3—15) 1/n: 0,63305 α: 3,3244	IV v_o ber. nach Freundlich (1—15) 1/n: 0,72098 α: 2,3644	V v_o ber. nach Langmuir (1—15) c_1: 84,198 c_2: 0,021039	A v_o Parabel (1, 10, 3, 15) K: 55,48 a: 4,73 b: 15,09
1	0,23	0,69	1,31	0,82	0,41	1,50
2	1,92	4,22	5,02	3,78	3,27	4,12
3	6,81	10,71	11,20	9,43	10,55	10,21
4	15,43	18,57	18,79	17,00	20,64	18,35
5	25,25	25,78	25,67	24,25	29,21	25,69
6	34,77	31,78	31,43	30,54	35,57	31,72
7	43,05	36,50	35,98	35,63	40,02	36,40
8	51,10	40,53	40,11	40,31	43,62	40,56
9	58,47	44,20	43,68	44,43	46,45	44,12
10	65,99	47,34	47,15	48,48	48,94	47,55
11	72,60	50,28	50,10	51,93	50,88	50,41
12	77,20	52,32	52,07	54,28	52,12	52,33
13	86,12	55,75	55,81	58,74	54,25	55,90
14	94,40	58,80	59,16	62,77	56,00	59,07
15	101,65	61,90	61,99	66,20	57,37	61,73
16	93,90	58,61				für p = 0,00 v = 1,11
17	85,40	55,72				
18	77,20	52,20				
19	65,70	47,98				
20	57,70	44,23				
21	48,25	39,50				
22	38,72	34,54				
23	29,80	29,58				
24	22,15	24,50				
25	15,98	20,01				
26	12,35	16,98				
27	10,05	14,82				
28	8,35	13,31				

Tabelle 12.

„Außig G 1000."

3. Isotherme bei —40° (233° abs.).

Kohleeinwaage: 1,0801 g = 0,9642 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II v_0 adsorb. Vol. in cm^3 bez. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III v_0 ber. nach Freundlich (4—15) 1/n: 0,49048 α: 18,433	IV v_0 ber. nach Freundlich (1—15) 1/n: 0,64058 α: 10,506	V v_0 ber. nach Langmuir (1—15) c_1: 198,69 c_2: 0,046573	A v_0 Parabel (1, 10, 3, 15) K: 287,02 a: —1,14 b: —8,57
1	0,11	1,70	6,24	2,56	1,01	—
2	0,38	6,17	11,47	5,65	3,46	—
3	1,47	17,47	22,27	13,45	12,73	17,88
4	4,92	36,86	40,27	29,16	37,04	36,82
5	12,20	61,58	62,87	52,17	71,99	64,91
6	22,96	86,32	85,73	78,22	102,68	87,71
7	34,58	106,00	104,80	101,67	122,58	106,54
8	44,81	121,49	119,01	119,96	134,32	120,53
9	53,93	132,80	130,32	135,16	142,12	131,67
10	61,88	141,90	139,43	147,62	147,51	140,61
11	68,93	148,43	146,99	158,14	151,50	148,05
12	74,98	154,38	153,19	166,93	154,46	154,15
13	82,20	161,16	160,26	177,07	157,54	161,11
14	89,93	167,93	167,47	187,57	160,40	168,21
15	98,50	175,69	175,12	198,81	163,13	175,74
16	90,52	168,09				
17	83,43	163,83				
18	74,83	155,25				
19	61,64	141,79				
20	55,09	134,61				
21	47,93	126,30				
22	40,74	115,81				
23	33,48	105,17				
24	26,83	94,26				
25	20,86	82,51				
26	16,73	73,16				
27	13,88	66,45				
28	11,93	60,91				

Tabelle 13.

„Carbotox E (Ra II).“

1. Isotherme bei 0° (273° abs.).

Kohleeinwaage: 1,0532 g = 1,0085 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II v_0 adsorb. Vol. in cm^3 bez. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III v_0 ber. nach Freundlich (3—15) 1/n: 0,53950 α: 8,6559	IV v_0 ber. nach Freundlich (1—15) 1/n: 0,48432 α: 10,558	V v_0 ber. nach Langmuir (1—15) c_1: 120,98 c_2: 0,039448	A v_0 Parabel (1, 9, 4, 15) K: 117,67 a: —0,27 b: 4,28
1	0,01	1,49	0,72	1,13	0,05	—
2	0,89	6,92	8,13	9,98	4,10	4,26
3	4,17	17,19	18,70	21,08	17,09	17,14
4	11,33	30,90	32,07	34,21	37,37	31,80
5	21,63	45,42	45,46	46,79	55,70	45,86
6	32,33	57,09	56,46	56,84	67,81	57,14
7	41,56	65,93	64,66	64,20	75,15	65,42
8	50,26	73,01	71,63	70,39	80,42	72,42
9	58,16	78,64	77,50	75,54	84,26	78,26
10	65,46	83,87	82,62	79,99	87,21	83,31
11	72,33	88,37	87,18	83,96	89,59	87,80
12	77,40	91,97	90,43	86,75	91,13	90,99
13	86,75	96,69	96,17	91,69	93,62	96,60
14	93,85	100,64	100,33	95,25	95,25	100,66
15	104,60	106,23	106,37	100,38	97,38	106,52
16	96,95	102,49				
17	87,40	97,20				
18	77,40	91,68				
19	65,70	83,72				
20	57,10	77,91				
21	47,10	70,29				
22	38,05	62,58				
23	29,69	54,45				
24	22,00	46,10				
25	16,62	39,21				
26	13,30	34,55				
27	11,02	30,93				

Tabelle 14.

„Carbotox E (Ra II).“

2. Isotherme bei 15° (288° abs.).

Kohleeinwaage: 1,0532 g = 1,0085 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II v_0 adsorb. Vol. in cm^3 bez. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III v_0 ber. nach Freundlich (3—15) 1/n: 0,59328 α: 5,1861	IV v_0 ber. nach Freundlich (1—15) 1/n: 0,64925 α: 4,1772	V v_0 ber. nach Langmuir (1—15) c_1: 101,02 c_2: 0,02704	A v_0 Parabel (1, 9, 4, 15) K: 80,30 a: 1,59 b: 10,71
1	0,24	1,56	2,22	1,65	0,65	1,41
2	1,59	5,64	6,83	5,64	4,16	5,27
3	5,89	13,87	14,85	13,21	13,88	13,80
4	13,88	24,48	24,70	23,05	27,57	24,53
5	23,89	34,23	34,08	32,79	39,65	34,52
6	33,71	42,12	41,81	41,00	48,17	42,53
7	42,22	48,27	47,78	47,45	53,85	48,60
8	50,19	53,46	52,94	53,09	58,16	53,77
9	57,68	58,30	57,50	58,10	61,55	58,28
10	64,86	62,25	61,64	62,72	64,34	62,34
11	70,69	65,28	64,87	66,33	66,32	65,47
12	75,57	68,11	67,49	69,26	67,83	68,00
13	85,44	72,86	72,60	75,00	70,50	72,89
14	92,30	76,08	75,99	78,85	72,12	76,12
15	101,07	80,06	80,19	83,63	73,96	80,08
16	95,77	77,41				für p = 0,00 v = 0,59
17	86,20	73,33				
18	75,57	68,16				
19	64,16	61,75				
20	52,09	54,88				
21	39,42	46,38				
22	28,42	37,91				
23	19,37	29,78				
24	13,96	24,59				
25	10,91	21,00				
26	9,01	18,26				
27	7,41	16,45				
28	6,33	14,95				

Tabelle 15.

„Carbotox E (Ra II)."

3. Isotherme bei 20° (293° abs.).

Kohleeinwaage: 1,4455 g = 1,3841 g trockene, entgaste Kohle.

	I p Druck in cm Hg	II v_0 adsorb. Vol. in cm^3 bez. auf 1 g Kohle, 76 cm Hg, 0°	III v_0 ber. nach Freundlich (3—14) 1/n: 0,59932 α: 4,5762	IV v_0 ber. nach Freundlich (1—14) 1/n: 0,70083 α: 3,1134	V v_0 ber. nach Langmuir (1—14) c_1: 96,568 c_2: 0,023809	A v_0 Parabel (0, 4, 1, 14) K: 67,49 a: 1,62 b: 10,40
1	0,37	1,27	2,52	1,55	0,84	1,19
2	1,38	4,22	5,55	3,88	3,07	3,83
3	4,88	10,56	11,83	9,46	10,05	10,55
4	11,73	19,60	20,02	17,48	21,08	19,62
5	21,10	28,82	28,46	26,39	32,29	28,76
6	31,03	36,64	35,86	34,56	41,03	36,54
7	40,33	42,97	41,96	41,55	47,30	42,81
8	48,68	48,05	46,97	47,41	51,84	47,87
9	56,42	52,28	51,31	52,56	55,36	52,19
10	64,20	55,94	55,44	57,54	58,38	56,25
11	76,10	61,81	61,39	64,82	62,22	62,03
12	86,22	66,66	66,16	70,75	64,94	66,60
13	93,57	69,68	69,47	74,93	66,65	69,75
14	102,10	73,28	73,20	79,66	68,42	73,27
						für p = 0,00 v = 0,06
15	93,38	69,82				
16	85,50	66,38				
17	76,10	62,38				
18	63,91	56,20				
19	56,84	52,47				
20	48,60	48,14				
21	40,68	43,25				
22	33,08	38,28				
23	25,91	32,90				
24	19,68	27,80				
25	14,91	23,28				
26	11,97	20,19				
27	9,91	17,91				

AUSWERTUNG DER MESSUNGEN.

Einen Vergleich der gemessenen Isothermen bietet die folgende Tabelle. Die Werte stellen die Quotienten aus den bei verschiedenen Temperaturen, aber gleichen Drucken adsorbierten Volumina dar.

Tabelle 16.

1. $\frac{v_{0^0}}{v_{15^0}}$ 2. $\frac{v_{-40^0}}{v_{0^0}}$

cm Hg	Merck	Carbo activ	G 1000	Carbotox	Mittel	Merck	G 1000
10	1,480	1,447	1,474	1,429	1,458	2,997	2,708
20	1,435	1,407	1,412	1,414	1,417	2,701	2,548
30	1,405	1,408	1,392	1,399	1,401	2,589	2,456
40	1,399	1,391	1,371	1,377	1,385	2,463	2,398
50	1,382	1,379	1,354	1,359	1,368	2,365	2,354
60	1,368	1,366	1,346	1,343	1,356	2,283	2,308
70	1,360	1,367	1,348	1,334	1,352	2,215	2,255
80	1,358	1,360	1,348	1,326	1,348	2,152	2,219
90	1,357	1,357	1,336	1,317	1,342	2,096	2,200
100	1,348	1,350	1,322	1,312	1,333	2,048	2,187
Mittel:	1,389	1,383	1,370	1,361	1,376		

Die Quotienten sind für gleiche Drucke nahezu konstant und dürften auch für andere Kohlen eine ungefähre Berechnung der Isothermen von 15° und —40° ermöglichen, wenn diejenige von 0° gemessen wurde.

Die Spalten III und folgende in den Tabellen 1 bis 15 geben Vergleiche mit Isothermengleichungen. Zur Berechnung der Konstanten wurden nur die Messungen bei steigendem Druck benutzt.

In Spalte III sind die nach der *Freundlich*schen Isotherme berechneten Werte angegeben: $v = \alpha p^{\frac{1}{n}}$, logarithmiert $\log v = \log \alpha + \frac{1}{n} \log p$. Wenn die Isothermen dieser Gleichung folgen, so müssen die Werte von log v gegen log p aufgetragen, eine Gerade ergeben. Wie die Darstellungen im logarithmischen System (Kurvenbilder VI bis IX) zeigen, weichen die Messungen unterhalb 3 cm Hg Druck besonders stark von der Geraden ab. Daher wurden diese bei der Berechnung der Konstanten außer acht gelassen. Die eingeklammerten Zahlen, die oben in den Spalten der Tabellen 1 bis 15 angegeben sind, bezeichnen die Versuchsnummern der zur Ermittlung der Konstanten benutzten Messungen. Die Konstante $\frac{1}{n}$ wurde aus je zwei aufeinander folgenden, gemessenen Druck-Volumen-Wertepaaren mit Hilfe der Gleichung:

$$\frac{1}{n} = \frac{\log \frac{v_2}{v_1}}{\log \frac{p_2}{p_1}}$$

berechnet und das arithmetische Mittel gebildet. Für die gut übereinstimmenden Isothermen der „Hochaktiven Kohle“ von Merck bei 0° ergaben sich folgende $\frac{1}{n}$ Werte:

Tabelle 17.

I.	3— 4	0,7748	II.	2— 3	0,7828
	4— 5	0,7086		3— 4	0,6883
	5— 6	0,6652		4— 5	0,6487
	6— 7	0,6436		5— 6	0,6331
	7— 8	0,6418		6— 7	0,6203
	8— 9	0,6244		7— 8	0,6055
	9—10	0,6331		8— 9	0,5833
	10—11	0,6308		9—10	0,5799
	11—12	0,5798		Mittel	0,6427
	12—13	0,5573			
	13—14	0,6011			
	14—15	0,5718			
	Mittel	0,6360			

Die Mittelwerte differieren stärker, als man bei der guten Übereinstimmung der Messungen erwarten sollte. Die Abweichungen erklären sich aus der ungleichen Zahl der Einzelwerte. Denn wie aus den oben mitgeteilten $\frac{1}{n}$-Werten ersichtlich ist, nimmt $\frac{1}{n}$ bei niederen Drucken hohe Werte an, während bei den höheren Drucken $\frac{1}{n}$ abnimmt. Wenn nun im Bereich höherer Drucke wenige Messungen gemacht wurden, fallen die hohen $\frac{1}{n}$-Werte bei der Mittelbildung mehr ins Gewicht, so daß der Mittelwert in Reihe II höher werden muß als in Reihe I. Um die gleiche Zahl von Ausgangswerten zu erhalten, würde man besser so verfahren, daß man aus den nach den Messungen gezeichneten Isothermen die adsorbierten Volumina bei 10, 20, 30 usw. bis 100 cm Hg Druck abliest und diese zur Berechnung von $\frac{1}{n}$ verwendet.

Die Mittelwerte wurden in die Gleichung $\log \alpha = \log v - \frac{1}{n} \log p$ eingesetzt und so für jedes Volumen-Druck-Wertepaar α berechnet.

Tabelle 18.

α-Werte: Merck 0° I		Merck 0° II	
3	6,113	2	5,882
4	6,912	3	6,923
5	7,239	4	7,163
6	7,331	5	7,182
7	7,348	6	7,162
8	7,356	7	7,137
9	7,342	8	7,095
10	7,341	9	7,039

11	7,336	10	6,976
12	7,301	Mittel	6,951
13	7,236		
14	7,213		
15	7,183		
Mittel	7,173		

Endlich ergaben sich durch Einsetzen der Mittelwerte von $\frac{1}{n}$ und α in die Ausgangsgleichung die in den Tabellen angegebenen Volumina.

Die Übereinstimmung im Gebiet hoher Drucke ist recht gut. Bei den niederen Drucken jedoch verläuft die berechnete Kurve mit ihrer starken parabolischen Anfangskrümmung höher. Für die berechneten Werte ergeben sich die in den logarithmischen Darstellungen VI bis IX gestrichelt gezeichneten Linien.

In Spalte IV sind die berechneten Werte für die *Freundlich*sche Gleichung aufgeführt, wenn die Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe zweier Normalgleichungen über alle Punkte der bei steigendem Druck gemessenen Isothermen berechnet werden. Hierbei wurde so verfahren, daß diejenige Gerade $\log v = \log \alpha + \frac{1}{n} \log p$ durch Rechnung ermittelt wurde, die sich den experimentell gefundenen $\log p - \log v$ Wertepaaren am besten anpaßt. Das ist dann der Fall, wenn die Quadrate der Abweichungen zwischen $\log v_{beob}$ und dem dazu gehörenden $\log v_{ber}$ möglichst klein werden. Es muß also die Summe sämtlicher Abweichungsquadrate ein Minimum sein:

$$\Sigma (\log v_{beob} - \log v_{ber})^2 = \text{Min. bzw.}$$

$$\Sigma (\log v_{beob} - \log \alpha - \frac{1}{n} \log p)^2 = \text{Min.}$$

Die Forderung ist erfüllt, wenn die partiellen Differentialquotienten der Quadratsumme nach $\log \alpha$ und $\frac{1}{n}$ = Null sind.

$$\frac{\delta \Sigma (\log v - \log \alpha - \frac{1}{n} \log p)^2}{\delta \log \alpha} = -2 \Sigma (\log v - \log \alpha - \frac{1}{n} \log p) = 0$$

$$\frac{\delta \Sigma (\log v - \log \alpha - \frac{1}{n} \log p)^2}{\delta \frac{1}{n}} = -2 \Sigma (\log v - \log \alpha - \frac{1}{n} \log p) \log p = 0$$

Aus diesen Normalgleichungen erhält man nach Division durch -2 und Umformung bei x Beobachtungen für die Konstanten:

$$\log \alpha = \frac{\Sigma \log v \log p \times \Sigma \log p - \Sigma (\log p)^2 \Sigma \log v}{(\Sigma \log p)^2 - x \Sigma (\log p)^2}$$

$$\frac{1}{n} = \frac{\Sigma \log v \Sigma \log p - x \Sigma \log v \log p}{(\Sigma \log p)^2 - x \Sigma (\log p)^2}$$

Die durch Einsetzen der Konstanten in die Ausgangsgleichung errechneten Werte weichen stärker von den gemessenen Werten ab als die in der Spalte III mitgeteilten Werte, da auch die Messungen im niederen Druckbereich zur Berechnung verwendet wurden.

Nach der *Langmuir*schen Isotherme ergeben sich die in Spalte V angegebenen Werte. Die Konstanten c_1 und c_2 wurden ebenfalls durch die Methode der kleinsten Quadrate nach Umformung der Beziehung:

$$v = \frac{c_1 c_2 p}{1 + c_2 p} \quad \text{in} \quad \frac{p}{v} = \frac{1}{c_1 c_2} + \frac{1}{c_1} p \text{ (eine Gerade)}$$

erhalten unter Anwendung des oben beschriebenen Rechenverfahrens auf diese Gleichung der Geraden. Es ist bei allen Isothermen in dem gemessenen Bereich deutlich ein abweichender Verlauf der *Langmuir*schen Kurven festzustellen.

Versucht man endlich die Isotherme von *Zeise:*

$$g = \sqrt{\frac{k_1 k_2 p}{1 + k_2 p}} \text{ (p in cm Hg, g = mg } CO_2)$$

zur Prüfung zu benutzen, so gelangt man häufig zu negativen Konstanten k_1 und k_2 und die errechneten Kurven weichen stark ab. Die Konstanten sind nach der Methode der kleinsten Quadrate nach Umformung der Gleichung in $\frac{p}{g^2} = \frac{1}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1} p$ (eine Gerade) unter Vernachlässigung der Werte unter 5 cm Hg Druck ermittelt worden. Die in den Kolumnen VI aufgeführten v_0-Werte sind durch Umrechnung von mg CO_2 auf cm^3 CO_2 erhalten worden.

Weit besser als alle oben zitierten Isothermen schmiegen sich die nach der dreikonstantigen Gleichung von *Fischbeck und Mitarbeitern:*

$$v = \frac{A p + B p^2}{C + p}$$

errechneten Kurvenzüge (Tabelle 1 und 3, Spalte VII) den gemessenen Werten an, doch hat sich die Temperaturabhängigkeit der Konstanten noch nicht auffinden lassen.

Da die *Freundlich*sche Gleichung die Messungen bei höheren Drucken verhältnismäßig gut wiedergibt und größere Abweichungen nur bei niederen Drucken auftreten, wenn man die Berechnung der Konstanten nach der von *Freundlich* (21) angegebenen Methode durchführt (Spalte III in den Tabellen 1 bis 15), lag es nahe, die Isothermen als Parabeln aufzufassen, deren Scheitel nicht, wie die *Freundlich*sche Gleichung verlangt, im Koordinatenanfangspunkt

($p = 0$, $v = 0$), sondern unterhalb der Druckachse liegen (Kurvenbild X). Für eine derartige Parabel gilt die Gleichung: $(v + b)^2 = K(p + a)$, in welcher K gleich dem Doppelten des Parameters der Parabel ist, und $(-a)$, $(-b)$ die Koordinaten des Scheitels bedeuten. Bezeichnet v das von 1 g Kohle adsorbierte Gasvolumen, p den Gleichgewichtsdruck, so reichen zur Berechnung der 3 Konstanten a, b und K 3 gemessene Druck-Volumen-Wertepaare aus. Es wurden jedoch 4 Wertepaare verwendet, um eine bessere Anschmiegung der Parabeln an die gemessenen Werte zu erzielen.

$$\begin{array}{l} v_2^2 + 2\,v_2\,b + b^2 = K\,p_2 + K\,a \\ v_1^2 + 2\,v_1\,b + b^2 = K\,p_1 + K\,a \end{array}$$

$$v_2^2 - v_1^2 + 2\,b\,(v_2 - v_1) = K\,(p_2 - p_1)$$

Für zwei weitere Wertepaare gilt dieselbe Gleichung:

$$v_4^2 - v_3^2 + 2\,b\,(v_4 - v_3) = K\,(p_4 - p_3)$$

Division ergibt:

$$\frac{v_2^2 - v_1^2 + 2\,b\,(v_2 - v_1)}{v_4^2 - v_3^2 + 2\,b\,(v_4 - v_3)} = \frac{p_2 - p_1}{p_4 - p_3}$$

daraus folgt:

$$b = \frac{(v_2^2 - v_1^2)(p_4 - p_3) - (v_4^2 - v_3)^2 (p_2 - p_1)}{2\,(v_4 - v_3)(p_2 - p_1) - (v_2 - v_1)(p_4 - p_3)}$$

$$K = \frac{v_2^2 - v_1^2 + 2\,b\,(v_2 - v_1)}{p_2 - p_1} \quad \text{bzw.} \quad K = \frac{v_4^2 - v_3^2 + 2\,b\,(v_4 - v_3)}{p_4 - p_3}$$

$$a = \frac{(v + b)^2}{K} - p$$

Man erhält vier Werte für a, von denen je zwei übereinstimmen. Das Mittel aus diesen wurde als Konstante a eingesetzt. Natürlich lassen sich die Konstanten auch nach der Methode der kleinsten Quadrate ermitteln. Doch wurde auf die langwierigen Berechnungen vorläufig verzichtet.

Geht die Parabel durch den Koordinatenanfangspunkt, so gilt $b^2 = K \times a$; d. h. die Konstante K läßt sich aus a und b berechnen, wenn man annimmt, daß für $p = 0$ auch $v = 0$ wird. Die obige Gleichung erhält dann die Form:

$$(v + b)^2 = \frac{b^2}{a}\,(p + a)$$

Sie enthält dann wie die Freundlichsche Adsorptionsgleichung nur zwei Konstanten.

Durch Einsetzen der Konstanten und des Gleichgewichtsdrucks in $v = \pm \sqrt{K\,(p + a)} - b$ unter Berücksichtigung der positiven

Wurzelwerte wurden die berechneten Volumina (Spalte A) erhalten. Die eingeklammerten Zahlen geben die Nummern der zur Berechnung verwendeten Messungen an. Die berechneten Volumina zeigen bei den steilen Isothermen bei 0° und 15° der Merckschen Kohle außerordentlich gute Übereinstimmung mit den Messungen; auch die Konstanten der beiden 0°-Isothermen stimmen sehr gut überein. Bei der 100°-Isotherme der Merck-Kohle und den 0°- und 15°-Isothermen der anderen Kohlen gehen die sich aus den errechneten Werten ergebenden Kurven nicht durch den Koordinatenanfangspunkt, der im folgenden als Nullpunkt der Isothermen bezeichnet wird, obgleich sie sich im übrigen mit den Messungen decken. Denn wenn man $p = 0$ in die Parabelgleichung einsetzt, wird v nicht = 0 gefunden, sondern es ergeben sich die unter Spalte A angegebenen Werte. Ob die Isothermen bei niederen Drucken linearen Anstieg besitzen, den *Magnus* und Mitarbeiter an nicht hoch erhitzten Kohlen beobachtet haben, und ob sich daran im höheren Druckbereich die nach obiger Formel berechneten Parabeln anschließen, kann noch nicht entschieden werden.

Bei der Anwendung der Parabelgleichung auf die anfangs sehr steil ansteigenden, später stärker gekrümmten Isothermen in tiefen Temperaturen (Merck: —40°, —47°, —75°, Tabellen 5 bis 7) ergab sich, daß der Scheitel der berechneten Kurven in das Gebiet oberhalb der Druckachsen rückte; a und b nehmen also negative Werte an und stärkere Abweichungen treten auf (Spalte A). Der untere Teil der gemessenen Isothermen wurde so nicht mehr durch die berechnete Kurve erfaßt. Es wurde daher eine Aufteilung der Isothermen in den steil ansteigenden unteren Teil und den stärker gebogenen oberen Teil vorgenommen und für beide Teile getrennt die Formel zur Anwendung gebracht. So ergaben sich die in den Spalten B und C angegebenen Werte. Diese Isothermen können also aus zwei Parabeln, die allmählich ineinander übergehen, zusammengesetzt aufgefaßt werden.

N. Semenoff (22) kam bei einer theoretischen Behandlung der kritischen Kondensationstemperatur, der die Annahme von zweidimensionalen, gasförmigen und flüssigen Phasen in der adsorbierten Schicht zugrunde liegt, zu dem Schluß, daß bei einem bestimmten Druck die Adsorptionsisothermen für Gase Sprünge aufweisen müßten, die die Ausbildung einer flüssigen Phase auf dem Adsorber anzeigen. Die Darstellbarkeit der oben beschriebenen Isothermen durch 2 Parabeln läßt sich vielleicht mit dieser Vermutung in Zusammenhang bringen.

Nimmt man eine Umformung der Parabelgleichung vor:

$$(v + b)^2 = K\,(p + a)$$

$$\text{in } v + b = \pm \sqrt{K\,(p + a)}$$

und logarithmiert: $\log (v + b) = {}^1/_2 \log K + {}^1/_2 \log (p + a)$, so erhält man wiederum die Gleichung einer Geraden, deren Richtungsfaktor

$\operatorname{tg} \alpha = 1/2$ und deren Ordinatenabschnitt $1/2 \log K$ beträgt. Für $\operatorname{tg} \alpha = 1/2$ wird $\alpha = 26° 33' 54''$ gefunden. Trägt man also $\log(v + b)$ gegen $\log(p + a)$ im Koordinatensystem auf, so erscheinen die Isothermen als eine Schar paralleler Geraden, die mit der Abszisse einen Winkel von $26° 35' 54''$ einschließen (Kurvenbilder XII bis XV). Die mehr oder weniger starke Krümmung, die noch bei den log p- log v-Kurven auftrat, ist verschwunden. Geringfügige Abweichungen treten auf in der Nähe der Nullpunkte der Isothermen von „Carbo activ", „Außig G 1000" und „Carbotox E". Hierauf wurde oben schon hingewiesen. Bei den Isothermen für tiefe Temperaturen treten ferner Abweichungen auf:

1. im niederen Druckgebiet, wo der Druck wahrscheinlich nicht genau genug abgelesen werden konnte,

2. an der Stelle, wo die Teilparabeln ineinander übergehen.

Um die Abweichungen der berechneten gegenüber den gemessenen Werten deutlicher aufzuzeigen, wurden die mittleren Abweichungen ermittelt (Tabellen 1 bis 4):

1. unter $\frac{\Sigma |\Delta|}{x}$: als Summe der absolut genommenen Abweichungen $|\Delta|$, dividiert durch die Anzahl x der Einzelabweichungen;

2. unter $\sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{x}}$: als Wurzel aus der durch x dividierten Summe aller Abweichungsquadrate;

3. unter $\frac{\Sigma |\Delta\,\%|}{x}$: als Summe der Abweichungen, ausgedrückt in Prozenten der gemessenen Werte unter Außerachtlassung der Vorzeichen, dividiert durch x.

Für die Parabel ergeben sich die geringsten Abweichungen.

Es folgen einige Berechnungen von Isothermen, die in der Literatur angegeben sind, nach der oben aufgeführten Parabelformel:

Homfray.

CO_2 an Kokosnußkohle bei 0° (273° abs.).

(1, 4, 2, 5).

$K = 643{,}63$, $a = -2{,}40$, $b = -14{,}58$.

	p in cm Hg	$v_{gef.}$	v_{ber}
1.	6,0	62,8	62,7
2.	8,7	78,2	78,3
3.	12,3	(95,5)	94,4
4.	17,9	114,5	114,5
5.	24,2	133,0	133,0

Homfray.

CO_2 an Kokosnußkohle bei 100° (373° abs.).

(1, 4, 2, 7.)

K = 84,06, a = 37,77, b = 55,78.

p in cm Hg		$v_{gef.}$	v_{ber}
	0,0		0,57
1.	6,1	4,8	5,0
2.	12,1	9,1	9,0
3.	18,8	13,4	13,2
4.	27,2	18,0	18,1
5.	42,1	26,4	26,2
6.	60,6	34,7	35,2
7.	76,7	42,4	42,3

Richardson.

CO_2 an Holzkohle bei 100° (373° abs.).

(1, 4, 2, 6.)

K = 2,31, a = —21,45, b = —1,67.

p in cm Hg		$v_{gef.}$	v_{ber}
1.	36,8	7,4	7,6
2.	69,3	12,3	12,2
3.	138,5	18,9	18,1
4.	198,1	21,8	21,9
5.	261,7	24,6	25,2
6.	304,9	27,3	27,3

Auch auf die Adsorption anderer Gase an Kohle sowohl als an Kieselsäure-Gel ließ sich die Formel anwenden.

Homfray.

CO an Kokosnußkohle bei 0° (273° abs.).

(0, 3, 1, 5.)

K = 53,28, a = 9,42, b = 22,65.

p in cm Hg		$v_{gef.}$	v_{ber}
	0,0		—0,25
1.	7,3	7,03	7,20
2.	18,0	15,51	15,58
3.	30,4	23,53	23,41
4.	54,0	35,76	35,48
5.	88,2	49,40	49,47

Homfray.

CH_4 an Kokosnußkohle bei 20° (293° abs.).

(0, 4, 1, 8.)

K = 80,99, a = 1,98, b = 13,79.

	p in cm Hg	$v_{gef.}$	v_{ber}
	0,0		—1,13
1.	4,0	7,53	8,22
2.	6,9	11,98	13,65
3.	12,7	20,00	20,69
4.	24,8	33,10	32,78
5.	35,5	41,65	41,21
6.	49,7	51,20	50,90
7.	64,0	59,36	59,31
8.	79,5	67,26	67,44

Mc. Gavack und Patrick.

SO_2 an SiO_2-Gel bei 100° (293° abs.).

(0, 4, 1, 5.)

K = 14,01, a = 2,13, b = 6,34.

	p in cm Hg	$v_{gef.}$	v_{ber}
	0,00		—0,88
1.	10,59	6,62	7,01
2.	22,99	12,04	12,42
3.	39,70	17,78	17,87
4.	54,42	21,99	21,81
5.	67,15	24,65	24,82

Der Nullpunkt dieser Isothermen liegt meist auch nicht genau auf der berechneten Parabel. Außerdem zeigte sich, daß in vielen Fällen eine Aufteilung der Isothermen in höheren Temperaturen erforderlich wurde. Besonders *Titoffs* und *Richardsons* Isothermen ähneln sämtlich den Isothermen der Merck-Kohle in tiefen Temperaturen (Kurvenbild XVI). Es ist auffallend, daß diese Isothermen von Kohlen von verhältnismäßig geringer Aktivität auch bei hoher Temperatur diesen Verlauf zeigen. Hene (14) hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Gleichgewichtseinstellung durch Schütteln der Kohle beschleunigt wird, und auch *H. Fischer* (23) betont, daß die adsorbierte Menge unter sonst gleichen Bedingungen verschieden sein kann, wenn die Kohle während der Adsorption in der gleichen Lage bleibt. Da die früheren Autoren keine Angaben darüber machen, ob eine Durchschüttelung der Kohle während der Messung erfolgte, kann nicht entschieden werden, ob die von ihnen angegebenen Isothermen mit den in dieser Arbeit mitgeteilten streng vergleichbar sind.

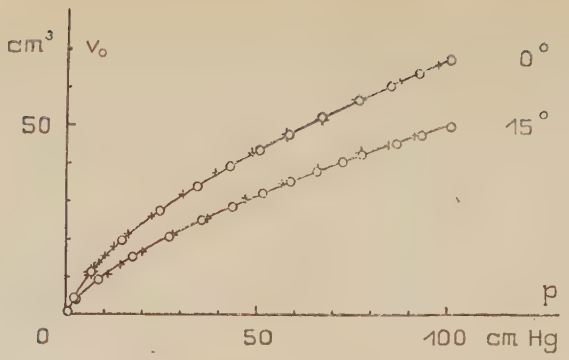
Um einen Zusammenhang zwischen den Konstanten verschiedener Isothermen des gleichen Absorbers aufzufinden, wurden die Quotienten $\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$ gebildet. Es ergaben sich für $\sqrt{\frac{K_{0^0}}{K_{15^0}}}$ bei der Merck-Kohle: 1,26, „Carbo activ": 1,28, „Außig G 1000": 1,22, „Carbotox E": 1,21, und für $\sqrt{\frac{K_{0^0}}{K_{20^0}}}$ an „Carbotox E": 1,32, an *Homfrays* Kokosnußkohle mit Kohlendioxyd: 1,31. Die Werte sind nahezu konstant. Für andere Gase scheinen sich die Quotienten zu ändern; denn nach *Homfrays* Messungen an Kohlenoxyd wurde:

$$\sqrt{\frac{K_{0^0}}{K_{20^0}}} = 1{,}22 \text{ und für Methan: } 1{,}23 \text{ gefunden.}$$

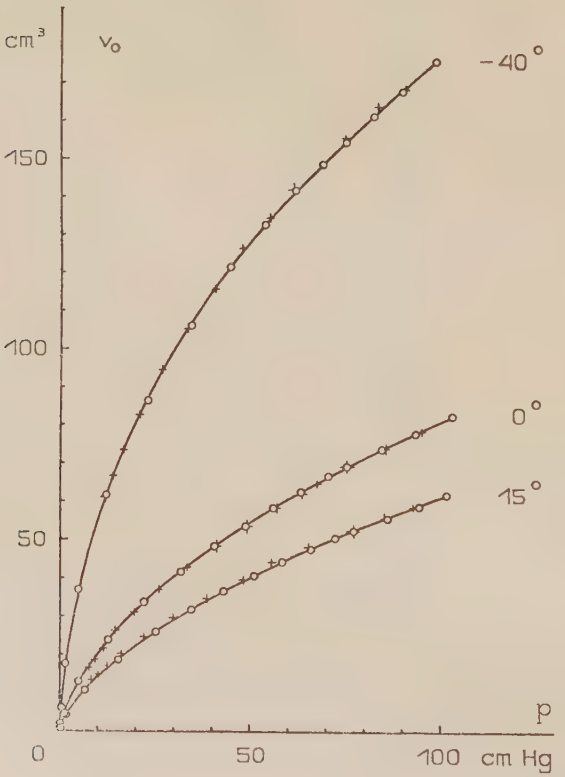
Die von mir auf die Adsorptionsisothermen angewandte Formel der Parabel: $v = \pm\sqrt{K(p + a)} - b$ gibt, wie die Tabellen 1 bis 15 und die Kurvenbilder XII bis XV zeigen, die von mir beobachteten Messungen im Druckbereich von 0 bis 100 cm Hg wesentlich besser wieder als die bisher bekannten Gleichungen. Zudem gestattet sie, wie aus den obigen Beispielen hervorgeht, auch die Messungen anderer Forscher sehr befriedigend darzustellen.

ANHANG: KURVENBILDER.

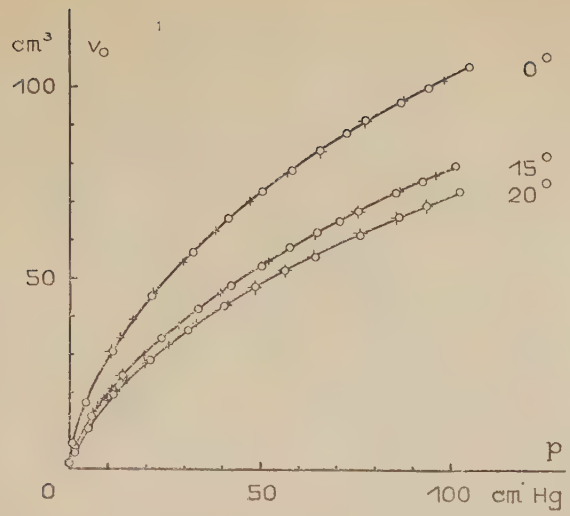
Kurvenbild I: Isothermen der „Hochaktiven Kohle“ von Merck.



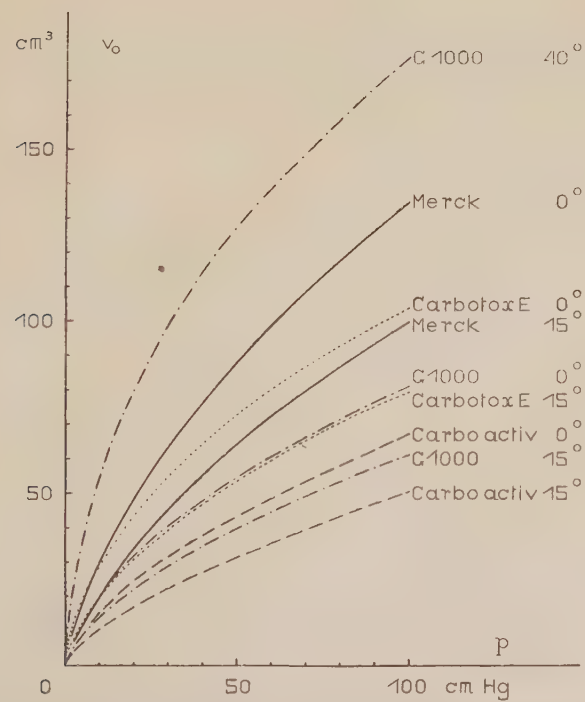
Kurvenbild II: Isothermen der Kahlbaum-Kohle „Carbo activ".



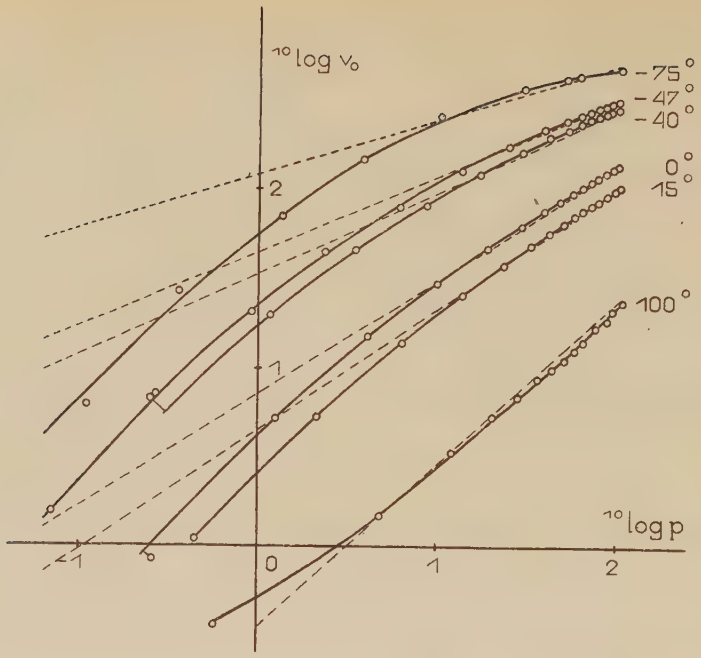
Kurvenbild III: Isothermen der Kohle „Aussig G 1000".



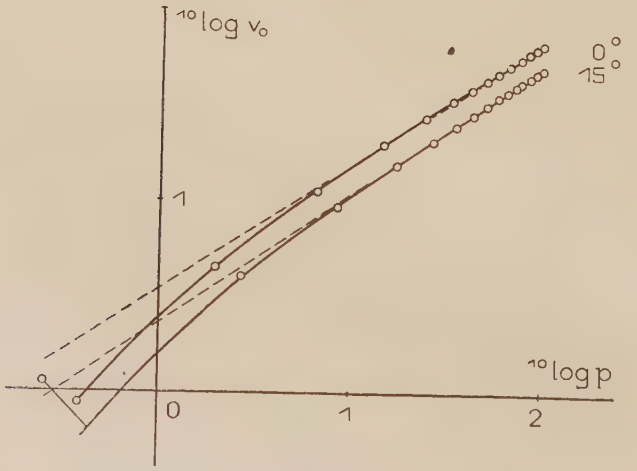
Kurvenbild IV: Isothermen der Kohle „Carbotox E (Ra II)".



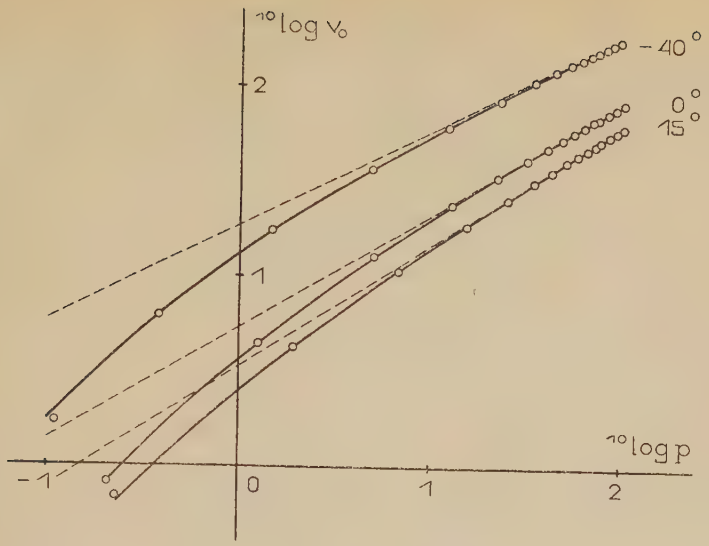
Kurvenbild V: Isothermen verschiedener Kohlen.



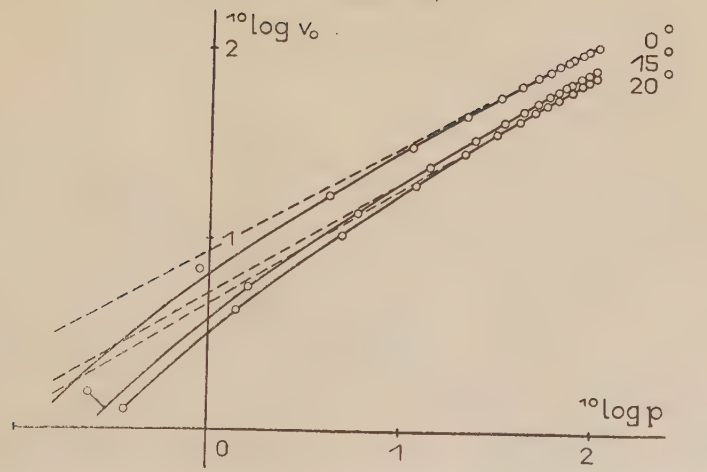
Kurvenbild VI: Isothermen der „Hochaktiven Kohle“ von Merck.



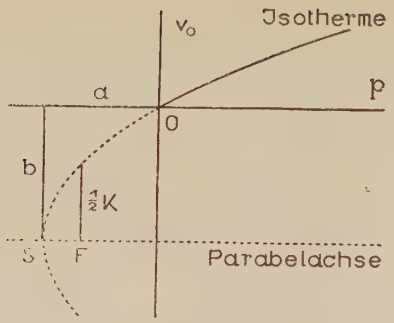
Kurvenbild VII: Isothermen der Kahlbaum-Kohle „Carbo activ“.



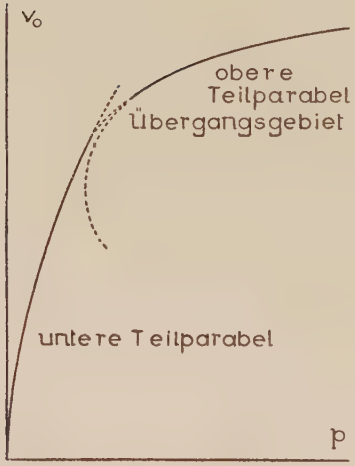
Kurvenbild VIII: Isothermen der Kohle „Aussig G 1000".



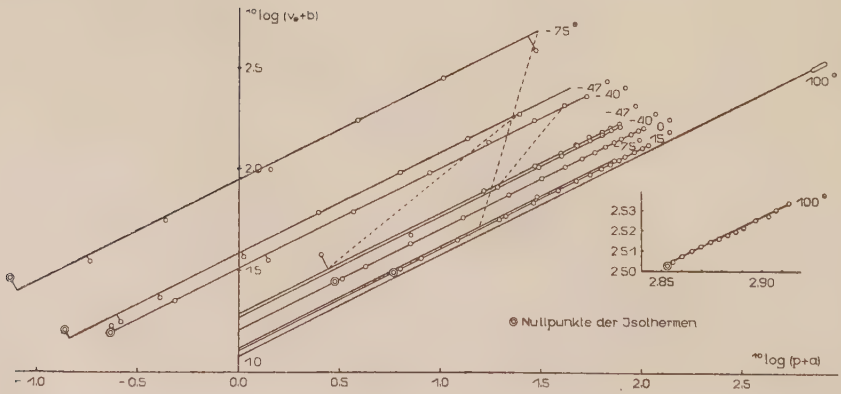
Kurvenbild IX: Isothermen der Kohle „Carbotox E (Ra II)".



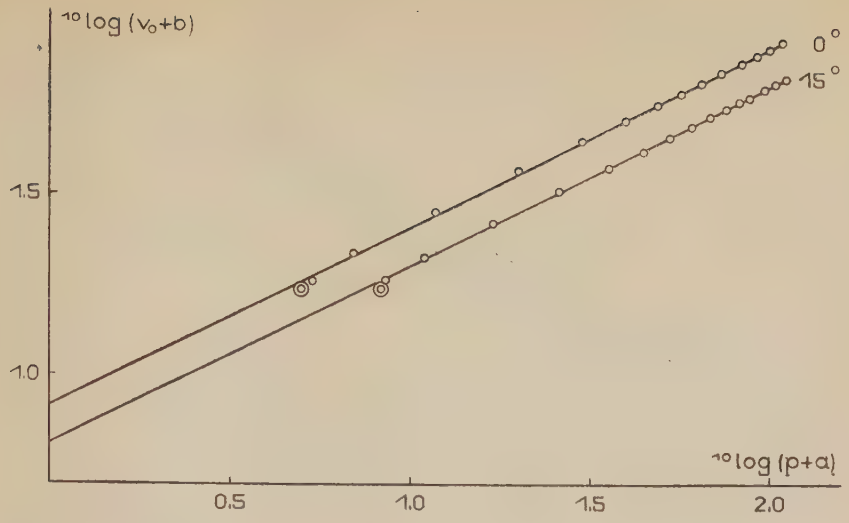
Kurvenbild X.



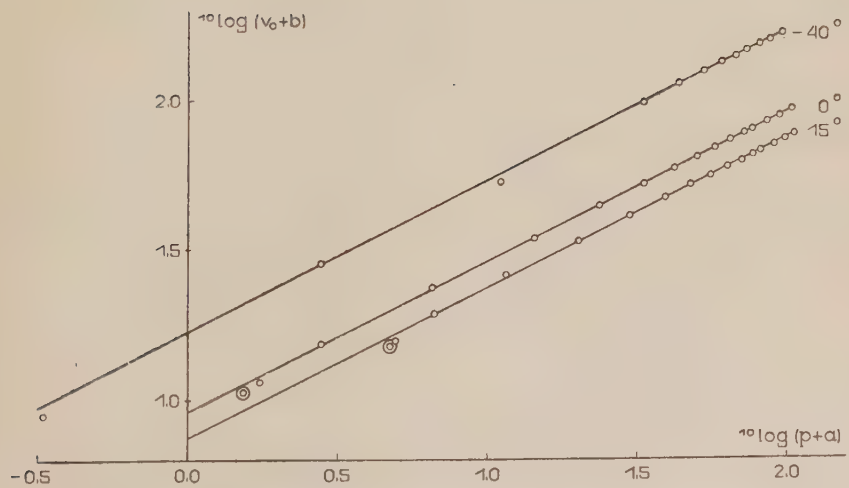
Kurvenbild XI.



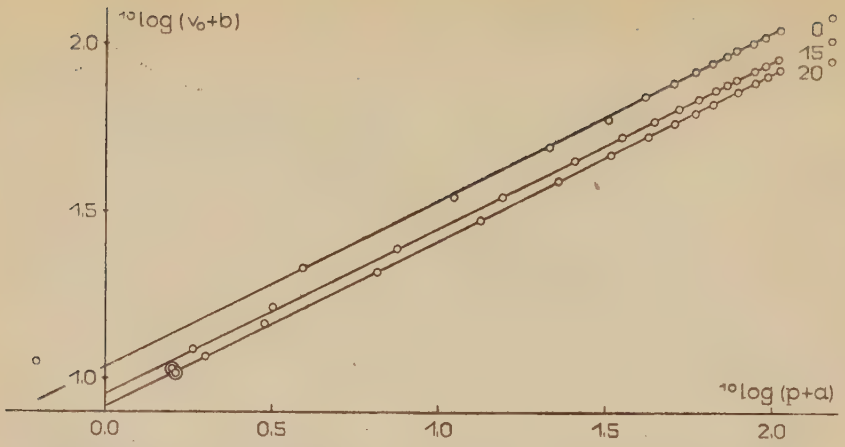
Kurvenbild XII: Isothermen der „Hochaktiven Kohle“ von Merck.



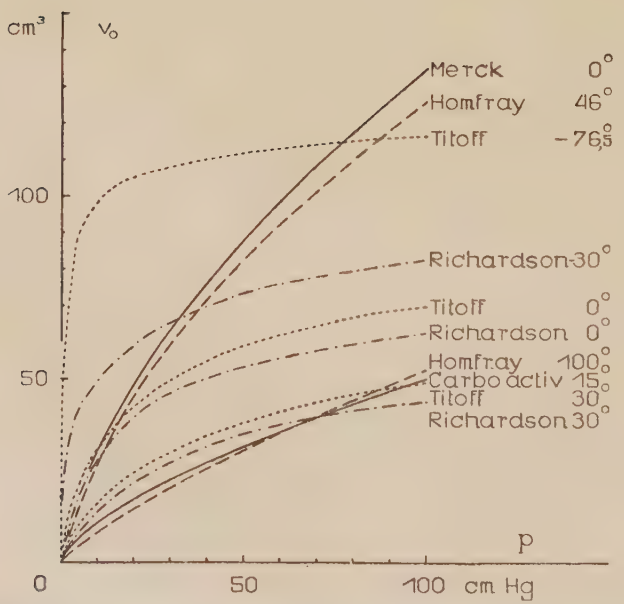
Kurvenbild XIII: Isothermen der Kahlbaum-Kohle „Carbo activ".



Kurvenbild XIV: Isothermen der Kohle „Aussig G 1000".



Kurvenbild XV: Isothermen der Kohle „Carbotox E (Ra II)".



Kurvenbild XVI: Isothermen verschiedener Autoren.

SCHRIFTTUM.

1. *H. Freundlich:* Z. phys. Chemie. 57 (1907) 385.
2. *J. F. Homfray:* Z. phys. Chemie. 74 (1910) 129.
3. *A. Titoff:* Z. phys. Chemie. 74 (1910) 641.
4. *L. B. Richardson:* J. Amer. Chem. Soc. 39 (1917) 1828.
5. *Mc. Gavack und Patrick:* J. Amer. Chem. Soc. 42 (1920) 946.
6. *J. Langmuir:* J. Amer. Chem. Soc. 38 (1916) 2285.
   — J. Amer. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.
7. *J. W. Mc. Bain und Britton:* J. Amer. Chem. Soc. 52 (1930) 2198.
   J. W. Mc. Bain, A. M. Bakr: J. Amer. Chem. Soc. 48 (1926) 690.
8. *A. von Antropoff, F. Steinberg:* Z. Elektrochemie 39 (1933) 616.
9. *K. Fischbeck, H. Maaß, H. Meisenheimer:* Z. phys. Chemie, A, 171 (1934) 385.
10. *F. Durau:* Z. Physik. 37 (1926) 419.
11. *H. Zeise:* Z. phys. Chemie 136 (1928) 385.
12. *E. L. Lederer:* Kolloïd-Z. 61 (1932) 323.
13. *H. Remy u. Hene:* Kolloïd-Z. 61 (1932) 313.
    — Kolloïd-Z. 62 (1933) 154.
14. *W. Hene:* Dissertation, Hamburg 1927.
15. *A. Magnus, L. Cahn:* Z. anorg. Chemie 155 (1926) 205.
    A. Magnus, E. Sauter, H. Kratz: Z. anorg. Chemie 174 (1928) 142.
    A. Magnus, H. Kratz: Z. anorg. Chemie 184 (1929) 241.
    A. Magnus, H. Giebenhain: Z. phys. Chemie A 164 (1933) 209.
16. *H. Ter Meulen u. Dr. J. Heslinga:* Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse. 1927. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
17. *P. Honig:* Koll. Beihefte 22 (1926) 345.
18. *W. D. Harkins, D. T. Ewing:* J. Amer. Chem. Soc. 43 (1921) 1787.
19. *H. Herbst:* Koll. Beihefte 42 (1935) 184.
20. *J. W. Mc. Bain:* Z. phys. Chemie 68 (1910) 471.
21. *H. Freundlich:* Kapillarchemie, Bd. I, 4. Auflage, S. 156. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1930.
22. *N. Semenoff:* Z. phys. Chemie, B. 7 (1930) 471.
23. *H. Fischer:* Koll. Beihefte 42 (1935) 125.

LEBENSLAUF.

Ich, Karl Krohn, wurde am 20. August 1906 als Sohn des Lehrers H. W. Krohn in Hamburg geboren. Ich besuchte ab Ostern 1913 die öffentliche Volksschule in Hamburg. 1921 trat ich in die Oberrealschule St. Georg in Hamburg ein, die ich Ostern 1926 mit dem Reifezeugnis verließ. Seit dieser Zeit studierte ich in Hamburg Naturwissenschaften bis zum Frühjahr 1935.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bzw. Praktika folgender Herren:

Estermann, Jantzen, Kindler, Kister, Koch, Minkowski, Rabe, Remy, Riebesell, Rose, Schlubach, Schmalfuß, O. Stern, Winkler.